



**Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu**

Matias Lehtinen

LÄMMÖNSIIRTOPARAMETRIEN OPTIMOINTI KUPARIN JATKUVAAVALUPROSESSISSA

Kemian, bio- ja materiaalitekniikan maisteriohjelma
Pääaine: Functional Materials

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 15.11.2017.

Valvoja

Prof. Ari Jokilaakso

Ohjaajat

TkT Seppo Louhenkilpi

TkT Terhi Glas

Tekijä Matias Lehtinen

Työn nimi Lämmönsiirtoparametrien optimointi kuparin jatkuvavaluprosessissa

Koulutusohjelma Kemian, bio- ja materiaalitekniikan maisteriohjelma

Laitos Materiaalitekniikan laitos

Pääaine Functional Materials

Työn valvoja Prof. Ari Jokilaakso

Työn ohjaaja(t) / Työn tarkastaja(t) TkT Seppo Louhenkilpi, TkT Terhi Glas

Päivämäärä 15.11.2017**Sivumäärä** 72**Kieli** Suomi

Tiivistelmä

Tämän työn tarkoituksena on ollut selvittää optimaaliset jäähdytysparametrit Luvata Special Products Oy:n hapettoman kuparin jatkuvavalulinjalle rakennetulle uudelle kokillille. Lisäksi työssä on tarkasteltu valuparametrien vaikutusta tuntemattomaan virherakenteeseen, joka muodostuu pyöreän valukappaleen keskustaa kiertävistä renkaista, noin keskuksen ja kuoren puolivälissä. Tarkasteltavina valuparametreina ovat olleet primäärijäähdytyspiirin tehokkuus, sekundäärijäähdytyspiirin tehokkuus, valunopeus ja valettavan kuparin koostumus.

Tutkimuksessa käytettiin avuksi kahta mallinnusohjelmaa: CAS3 ja CSTEMP3D. CAS3-ohjelma mallintaa kupariseosten interdendriittisen jähmettymisen kinetiikkaa ja CSTEMP3D on jatkuvavaluihin suunniteltu lämmönsiirtoa ja jähmettymistä mallintava ohjelmisto. Mallinuksista saadun tiedon avulla suoritettiin koevaluja. Koevaluista valmistettiin poikki- ja pystysuuntaiset leikkaukset, joista rakeenkasvu ja tarkasteltava virherakenne voitiin havaita. Tutkimuksen tavoitteena oli saavuttaa hyvä raerakenne ja tasainen jähmettymisrakenteen eteneminen valun aikana, sekä löytää syy virherakenteen muodostumiselle.

Uudessa kokillissa huomattiin olevan ongelmia primääripiirin veden virtauksessa ja määrässä. Veden virtaukseen liittyvät ongelmat todistettiin erillisellä virtausmallinnuksella. Primääripiirin ongelmien takia uutta kokillia ei saatu optimoitua halutulle tasolle. Lisätutkimuksia varten tuotantolinjan vedensyöttöjärjestelmään ja kokilliin on tehtävä mittavia rakenteellisia muutoksia. Ilman muutoksia uutta kokillia ei saada saatettua täysin tuotantokuntoiseksi. Valuparametrien optimoinnin suunta saatiin kuitenkin tutkimusten aikana selville.

Virherakennetta tarkasteltiin koevaluista saaduista näytteistä silmämääräisesti ja mikroskooppisilla tutkimusmenetelmillä. Mikroskooppisten tutkimusmenetelmien mukaan virherakenne ei eroa valanteen muusta koostumuksesta, eikä poikkeamia rakeenkasvussa havaittu. Yli mikrometrin kokoista suotaumarakennetta ei löydetty. Pienempien suotaumien löytäminen vaatisi lisätutkimuksia tarkemmilla laitteistoilla. Virherakenteen todettiin tulevan esiin vain etsauksen yhteydessä. Valuparametrien muutosten kautta huomattiin, että virherakenteella on yhteys valettavan kappaleen jähmettymisrintaman etenemiseen. Primääri- ja sekundäärialueiden välisellä jäähdytystehon muutoksella on selkeä vaikutus virherakenteen muodostumiseen. Sekundäärijäähdytyksen todettiin olevan liian tehokas. Lisäainekoostumuksella ei havaittu olevan vaikutusta virherakenteen muodostumiseen. Virherakenteesta eroon pääseminen valujen parametrien muutoksilla vaatii lisätutkimuksia.

Avainsanat Jatkuvaluu, mallinnus, OFC, rakeenkasvu, jähmettyminen, suotautuminen

Author Matias Lehtinen

Title of thesis Optimization of Casting Parameters in Continuous Casting of Oxygen Free Copper

Degree Programme Master's Programme in Chemical, Biochemical and Materials Engineering

Department Department of Materials Science

Major Functional materials

Thesis supervisor Prof. Ari Jokilaakso

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) D.Sc Seppo Louhenkilpi, D.Sc Terhi Glas

Päivämäärä 15.11.2017**Number of pages** 72**Language** Finnish

Abstract

The purpose of this research was to find the optimum cooling parameters for a new mold design used in continuous casting of oxygen free copper billets. In addition, an unknown circular casting defect has been detected. The defect is located midway in the structure, between billet surface and core. The effect of the casting parameters on the defect will be examined during optimization. These parameters include the efficiency of the primary cooling circuit, the efficiency of the secondary cooling circuit, casting speed and the composition of the cast copper.

Two modeling programs were used in the process: CAS3 and CSTEMP3D. The CAS3 is an interdendritic solidification model for copper alloys and CSTEMP3D is a model for heat transfer and solidification designed for continuous casting. Data from the modeling was used to create test casts. Cross and vertically cut samples were made, from which the growth of the granules and the resulting casting defect could be observed. Primary goal of this research was to achieve a fine and even grain structure during solidification of the cast copper product. The secondary goal in this research is to find the parameters related to the formation of the casting defect.

Problems with the water flow in the primary circuit were noted during the research and were verified by creating a separate three dimensional flow model. Because of these problems, the casting parameters could not be optimized to a desired level. For further investigations, large-scale structural changes have to be made to the production line as well as the new mold. Without changes to the mold, it is not possible to use it in full scale production. However, the direction of optimization was obtained during the studies.

The casting defect was examined both macroscopically and microscopically. According to the microscopic research, the composition of the casting defect does not differ from the composition of the cast product. No deviations in the growth of granules or segregation structure were found. Finding smaller segregations would require further research with more accurate equipment. The casting defect was found to be present only in the case of etching. Changes in the casting parameters have revealed that the defect is connected to large changes of cooling intensity during casting. The change between the primary and secondary areas has a clear impact on the formation of the defect and secondary cooling was considered to be too effective. Changing the additional alloying elements had no effect on the formation of the defect. Finding the optimal cast parameters to remove the casting defect require further investigation.

Keywords Continuous casting, modelling, OFC, grain growth, solidification, segregation

Esipuhe

Tämä työ tehtiin yhteistyössä Luvata Special Products Oy:n ja Aalto-yliopiston materiaalitekniikan laitoksen Metallurgian tutkimusryhmän kanssa, vuonna 2017. Kokeellinen osuus suoritettiin Porissa Luvata Special Products Oy:n puolijatkuvavalun linjalla ja Metallurgian tutkimusryhmä auttoi valumallinnuksen toteuttamisessa. Mitsubishi Materials, joka toistaiseksi omistaa Luvatan toiminnan, auttoi tarkemmissa mikrorakennetutkimuksissa.

Haluan esittää kiitokset työn valvojalle, professori Ari Jokilaaksolle, sekä ohjaajilleni tohtori Terhi Glasille ja tohtori Seppo Louhenkilvelle.

Lisäksi haluan kiittää Luvatan valimon henkilökuntaa avusta, neuvoista ja ajatuksista, jotka työn etenemisen aikana tulivat tarpeeseen. Erityiskiitokset Leo Lindqvistille, joka auttoi asioiden järjestelyssä alusta alkaen ja toimi tukena koko työn suorittamisen ajan.

Kiitokset Paavo Lahdenperälle, Jan Šmrhalle, avusta koevalujen järjestämisessä sekä Ari Kukolle ja Jari Pohjatalolle avusta koevalu- ja mittalaitteiston räätälöinnissä.

Kiitokset vielä metallilaboratorion Yki Salmivallille avusta näytteiden valmistuksessa ja niihin liittyvissä asioissa sekä Penka Milushevalle, jonka tekemät virtausmallinnukset olivat suuri apu tässä diplomityössä.

Viimeiseksi haluan vielä kiittää Pegeä, Wadea, Viltsua, Iseä ja Seveä totisesti unohtumattomasta kesästä Porissa.

Matias Lehtinen

Espoo, 15.11.2017

Käytetyt symbolit ja lyhenteet

c	Ominaislämpökapasiteetti, kJ/kgK
G	Gibbsin energia, J
h	Lämmönsiirtokerroin, W/m ² K
H	Entalpia, J
k	Lämmönjohtavuus, W/(Km)
L	Jähmettymisen latentti lämpö, J
M	Moolimassa, mol
t	Aika, s
T	Lämpötila, K
\dot{T}	Jäähtymisnopeus, K/S
v	Valunopeus, m/s
\dot{V}	Veden tilavuusvirtaus
ρ	Tiheys, kg/m ³
β	Materiaalin supistuma, %
σ	Stefan-Boltzmannin vakio, Wm ⁻² K ⁻⁴
ε	Materiaalin emissiviteetti
f^ϕ	Faasin ϕ osuus seoksessa
μ_i^ϕ	Komponentin i kemiallinen potentiaali faasissa ϕ
$S_B^{a/b}$	Seosaineen B faasien a ja b välinen liike
D_B^ϕ	Seosaineen B diffuusiokerroin faasissa ϕ
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
EPMA	Electron Probe Microanalyser
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry
OFC	Oxygen Free Copper, hapeton kupari
PKK	Pintakeskeinen kuutiollinen hilarakenne
TKK	Tilakeskeinen kuutiollinen hilarakenne

Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	1
2	Kuparimetallit	2
3	Metallien jähmettyminen.....	4
3.1	Jähmettymisrakenne valutapahtumassa	4
3.2	Dendriittinen rakeenkasvu	5
3.3	Puhtaiden metallien jähmettyminen	7
4	Lämmönsiirto valutapahtumassa	8
4.1	Lämmön johtuminen laitteistossa.....	8
4.1.1	Valukappale – jäähdytysmuotti.....	10
4.1.2	Jäähdytysmuotin grafiitti – jäähdytysmuotin kupari	12
4.1.3	Jäähdytysmuotti – jäähdytysvesi primääri	13
4.1.4	Valukappale – jäähdytysvesi sekundääri	14
4.2	Leidenfrost-ilmiö	15
5	Valuvirheet ja Raitarakenne	17
5.1	Kylmä- ja kuumahalkeamat	17
5.2	Suotautuminen.....	20
5.3	Oskillointijälki.....	21
5.4	Raitarakenne.....	23
6	Valutapahtuman mallintaminen.....	27
6.1	CAS-3	28
6.1.1	Jähmettymismallin toiminta	29
6.1.2	Materiaalidata.....	30
6.2	TEMPSIMU ja CTEMP-3D.....	32
6.2.1	Lämmonsiiirron matematiikka	33

7	Luvata Special Products OFC-valulinjan toiminta	36
8	Tutkimusmenetelmät	38
8.1	Mallien tarkastelu ja validointi	38
8.2	Näytteiden valmistus ja tarkastelu	39
8.2.1	Makroskooppinen tarkastelu	39
8.2.2	Mikroskooppinen tarkastelu	40
8.3	Virtaustutkimukset	41
9	Valutapahtuman simulointi	44
9.1	Virtauskokeet ja –mallinnukset	44
9.2	Parametrisointi	46
10	Tulokset ja johtopäätökset	51
10.1	Näytteiden arviointi ja analysointi	51
10.1.1	Primääriveden vähentäminen	52
10.1.2	Primääriveden lisääminen	53
10.1.3	Valunopeuden lisääminen	54
10.1.4	Valunopeuden vähentäminen	55
10.1.5	Primääriveden maksimointi ja sekundääriveden vähentäminen	56
10.2	Parametrien vaikutus raitarakenteeseen	59
10.3	Raitarakenteen analysointi tarkemmilla menetelmillä	63
11	Yhteenveto	66
11.1	Jatkotutkimusehdotukset	67
12	Lähteet	69

1 Johdanto

Tämä tutkimustyö tehdään Luvata Special Products Oy:n hapettoman kuparin tuotantolinjalle. Tuotantolinjan jatkuvavalulaitteistoon on suunniteltu ja rakennettu uusi kokilli, jonka säätömahdollisuudet ovat monipuolisemmat aikaisemmin käytössä olleeseen kokillimalliin verrattuna. Tämän tutkimuksen yhtenä päätavoitteena on optimoida uuden kokillin toimintaa ja kerätä tietoa valuparametrien vaikutuksista valettavan tuotteen laatuun. Näitä parametreja ovat valunopeus sekä jäähdytysvedet primääri- ja sekundäärialueella. Jäähdytysvesistä tarkastellaan lämpötilaa, vesimäärää ja virtausta. Veden virtauksesta saadaan lisätietoa erillisellä virtausmallinnuksella.

Tutkimusta lähestytään mallintamalla valutapahtuman lämmönsiirtoa jatkuvavaluun suunnitellulla valumallinnusohjelmalla. Mallinnuksella pyritään löytämään optimaaliset jäähdytysolosuhteet valun eri vaiheissa. Saatuja malleja hyödyntäen tehdään koevaluja. Näistä valuista valmistetaan pysty ja vaakasuuntaiset poikkileikkaukset, joista tarkasteltava raerakenne saadaan esiin syövyttämällä. Koevalujen näytteiden perusteella saadaan tietoa siitä mihin suuntaan valua ja mahdollisesti uusia malleja kannattaa lähteä säätämään, jotta raerakenteesta saataisiin mahdollisimman tasainen ja hienojakoinen. Tutkimuksen toisena päätavoitteena on tarkastella valuissa havaittua valuvirhettä, jota kutsutaan vähäisen tiedon puutteessa raitarakenteeksi. Kyseisen valuvirheen alkuperää ei vielä tiedetä tarkasti, mutta tietokonemallinnuksien ja koevalujen avulla pyritään selvittämään, minkälainen yhteys valuparametrien muutoksilla ja valun eri vaiheilla on sen muodostumiseen. Raitarakenteen mikroskooppista rakennetta analysoidaan tarkemmilla menetelmillä yrityksen tutkimuslaboratorion toimesta. Kirjallisuudesta etsitään tietoa jatkuvavaluissa ilmenevistä yleisimmistä valuvirheistä, sekä pohditaan niiden yhteyttä raitarakenteeseen.

2 Kuparimetallit

Kupari on punertavan värinen metallinen alkuaine. Kiderakenteeltaan se on pintakeskeinen kuutiollinen (PKK), mikä tekee kuparista fyysisiltä ominaisuuksiltaan pehmeän ja sitkeän materiaalin. PKK-hilan yksikkökopit ovat pakkautuneet tiiviimmin, jolloin ne kykenevät liukumaan helpommin toistensa ohi verrattuna tilakeskeiseen kuutiolliseen rakenteeseen. Tämä tekee kuparista erittäin helposti työstettävää ja mahdollistaa korkean muokkausasteen ennen rakenteen hajoamista. Pehmeys selittää osittain myös kuparin erinomaiset lämmön- ja sähkönjohtavuusominaisuudet. Tämä johtuu siitä, että materiaalin resistiivisyys on riippuvainen hilan lämpövärähtelystä, joka etenee pehmeässä hilassa helposti. Muita kuparin kaltaisia PKK-hilaisia metalleja ovat hopea, kulta ja lyijy. Muokattavuuden lisäksi kupareilla ja kupariyhdisteillä on erittäin hyvä korroosionkestävyys, sekä antibakteerisia ominaisuuksia. [1-2]

Kuparia on maaperässä kuparisulfideina kuten kalkopyriittinä ja kalkosiittina, karbonaatteina kuten atsuriittina ja malakiittina, sekä oksidimineraalina. Suurin osa tuotantoon kaivetusta kuparimineraalista on sulfidimuodossa. Yleisin nykyaikana käytetty primäärituotantomenetelmä on Outokummun kehittämä liekkisulatus, jossa murskattu kiviaines sulatetaan liekkisulatusuunissa. Sula metalli painuu uunin pohjalle, josta se voidaan ottaa talteen. Syntyvä kuona nousee kevyempänä pinnalle. Kuparia tuotetaan myös hydrometallurgisin keinoin esimerkiksi bioliuotusmenetelmillä. Saanto ei ole samaa luokkaa kuin sulatusmenetelmissä, mutta halpana prosessina se mahdollistaa tuotannon vähemmän kuparia sisältävästä mineraalista. [3-4]

Hapetonta kuparia (OFC, Oxygen-Free Copper) valmistetaan yleensä pienemmissä tuotantoerissä erikoiskohteisiin. Globaalien standardien mukaan hapettomat kuparit ovat puhtaudeltaan vähintään 99,95 %. SFS EN-1976 standardissa on määritelty hapettomille kupareille raja-arvot epäpuhtauspitoisuuksille. Korkeapuhtauksisesta Cu-CATH-1 katodikuparista valmistetuilla valanteilla tulee olla vähintään 99,99 % kuparipitoisuus ja happipitoisuus on testattava erillisellä standardoidulla vetyhaurauskokeella. Tämän ansiosta happipitoisuudet voivat vaihdella kuparivalanteen muusta laadusta riippuen, kunhan happipitoisuus ei aiheuta merkittävää rakenteellista haittaa metalliin. EN-1976

standardin mukaan As, Cd, Cr, Mn, P ja Sb pitoisuudet eivät saa ylittää 0,0015 %. Bi, Se ja Te pitoisuudet eivät saa ylittää 0,0003 % (Se + Te osuus max 0,0003 %). Co, Fe, Ni, Si, Sn ja Zn pitoisuudet eivät saa ylittää 0,0020 %. Muilla kuin Cu-CATH-1 luokan katodikuparista valmistetuilla valanteilla kuparipitoisuuden on oltava vähintään 99,95 % ja hopeapitoisuus korkeintaan 0,015 %. Happea ne saavat sisältää korkeintaan 0,060 %.

[5]

Hapettoman kuparin puhtaus on tarpeeksi korkea, että sitä suositetaan lähdeaineena ohutkalvotuotantomenetelmissä, kuten sputteroinnissa. Tuotantokohteita ovat mm. puolijohteiden ja superjohdinten komponentit. Hapettomasta kuparista valmistetaan myös korkealaatuisia johtimia audio- ja videolaitteisiin. Joissakin OFC tuotteissa käytetään valmistuksessa lisäaineena fosforia, vähentämään vetyhaurauden riskiä ja lisäämään kuumakestävyyttä. Käyttökohteita näille ovat korkeissa tai muuttuvissa lämpötiloissa olevat sähkön- ja lämmönjohtimet, sekä esimerkiksi juotos- ja hitsausmateriaalit. [6]

3 Metallien jähmettyminen

Metallien jähmettyminen tapahtuu tasomaisesti, sellimäisesti, dendriittisesti tai eutektisesti. Etenemisen tyyppi voi kuitenkin vaihdella jähmettymisen eri vaiheissa tai olla yhdistelmä edellä mainituista. Rakeiden kasvu lähtee käyntiin kiinteän aineen ydintymisestä sulaan. Ydintyvän kiteen ja sulan faasin muodostumiseen tarvittavaa energiaa kutsutaan aktivaatioenergiaksi, jonka ylittyessä ydintyvä kide saavuttaa kriittisen koon, eikä enää sula takaisin. Kriittisen koon saavuttaminen tarkoittaa, että ydintyvien kiteiden pintaenergia kasvaa tarpeeksi suureksi estämään ympäröivän sulan vaikutuksen kiteenkasvuun. Suoraan sulaan käynnistyvä ydintyminen on tällaisessa tapauksessa homogeenista. Metallivaluissa ydintyminen tapahtuu usein heterogeenisesti, jolloin jäähdytysmuotti toimii rajapintana muodostuville ytimille ja tarvittava aktivaatioenergia on pienempi. [7]

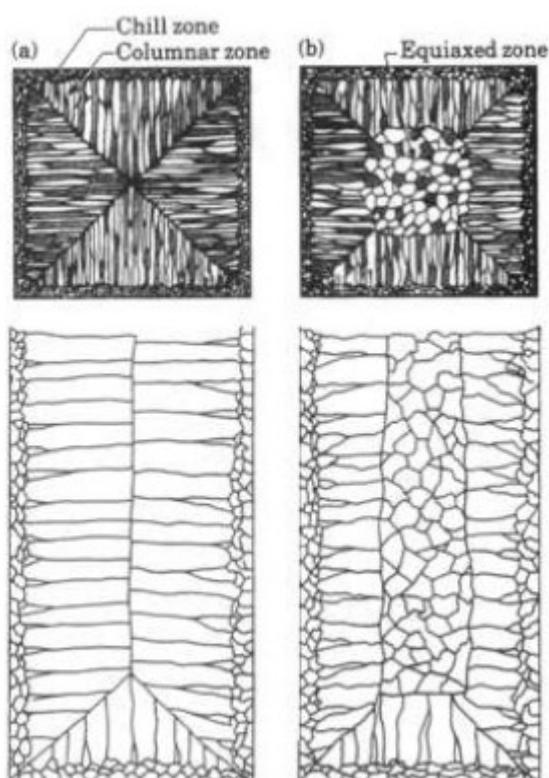
3.1 Jähmettymisrakenne valutapahtumassa

Kuparivalussa jähmettyminen voidaan jakaa kolmeen vyöhykkeeseen: ulompi tasa-akσιαalinen vyöhyke, pylväskidevyöhyke sekä sisempi tasa-akσιαalinen vyöhyke. Ulompi tasa-akσιαalinen vyöhyke syntyy nopean alijäähtymisen seurauksena. Jäähdytysmuotin pintaan ydintyy seostuksesta riippuen kiteitä, joilla on satunnainen orientaatio. Kiteet muodostuvat tasa-akσιαalisiksi ja alkavat kasvavaa niihin suuntiin, joihin rakeenkasvun eteneminen vaatii vähiten energiaa. [8]

Pylväskidevyöhyke muodostuu, kun jäähdytyksen suunnasta vähiten poikkeavat kiteet alkavat kasvaa tehokkaammin ja estävät muihin suuntiin kasvavien kiteiden etenemistä. Pylväskiderakenne kasvaa eteenpäin ulomman vyöhykkeen samansuuntaisista tasa-akσιαalisista kiteistä. Seostetuissa metalleissa ja esimerkiksi kupariseoksissa pylväskiteiden kasvu suuntautuu hieman ylöspäin, sulavirtausten takia. [8]

Sisempi tasa-akσιαalinen vyöhyke muodostuu valanteen keskiosaan ennen kuin pylväskiteet ehtivät saavuttaa keskipisteen. Tämä tapahtuu tilanteessa, jossa lakimääräinen alijäähtyminen etenee tarpeeksi pitkälle kohti valettavan kappaleen

keskiakselia. Sisempien tasa-akσιαalisten kiteiden uskotaan ydintyvän joko reunoilta irtoavien dendriittien kappaleisiin tai jähmettymisrintaman mukana eteneviin epäpuhtauksiin, jotka työntyvät kohti keskiosaa sulavirtausten mukana. Kuvassa 1 näkyy eri vyöhykealueet neliskulmaisen valanteen poikkileikkauksista. Kuvassa (a) on ulompi tasa-akσιαalinen vyöhyke (Chill zone) ja pylväskidevyöhyke (Columnar zone). Kuvassa (b) sisempi tasa-akσιαalinen vyöhyke (Equiaxed zone) valanteen keskialueella.

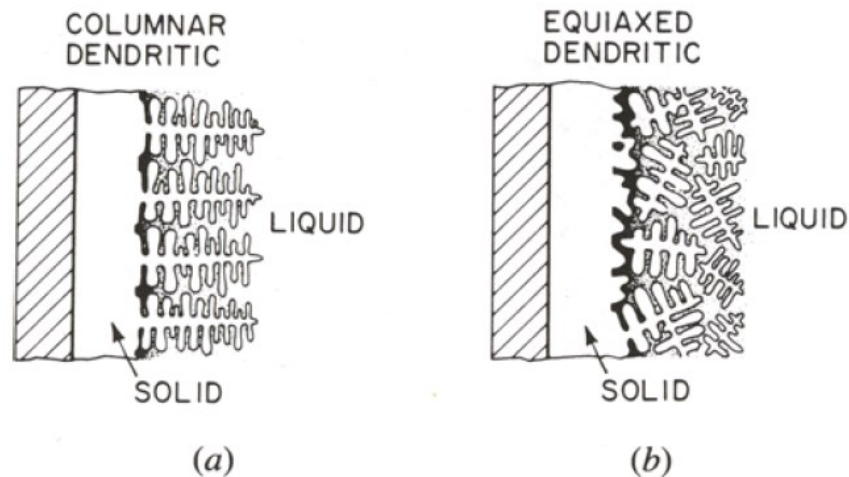


Kuva 1: Pysty ja poikkileikkaukset valanteesta puhtaalle (a) ja seostetulle (b) metallille [9]

3.2 Dendriittinen rakeenkasvu

Metallivaluissa jähmettyminen tapahtuu tavallisesti dendriittisellä rakeenkasvulla. Ilmiö on selkeämpi seoksilla, koska seosaineet ohjaavat kiteiden kasvua ja metallin jähmettymisprosessia. Dendriittinen jähmettyminen käynnistyy likviduslämpötilassa, mutta tarvitsee tarpeeksi suuren alijäähtymisen, sillä kiteiden ydintyminen vaatii enemmän energiaa kuin itse rakeenkasvu. Dendriittistä rakennetta esiintyy

ydintymismekanisminsa mukaan joko pylväsdendriitteinä Kuva 2 (a) tai tasa-aksaalisina dendriitteinä Kuva 2 (b). Pylväsdendriitit kasvavat heterogeenisesti jäähtymisgradientin suuntaisesti, kun taas tasa-aksaaliset dendriitit kasvavat homogeenisesti ympäröiviin suuntiin ydintymispisteestään. [10-11]



Kuva 2: pylväsdendriittinen (a) ja tasa-aksaalinen dendriittinen (b) rakenne

Valukappaleeseen muodostuviin dendriittivyöhykkeisiin voidaan vaikuttaa laitesuunnittelulla ja parametreilla. Ulompi tasa-aksaalinen vyöhyke saadaan minimoitua, jos ulkoista jäähdytystä ei käytetä, eli lämmön annetaan siirtyä ulos valanteesta ilman pakotettua johtumista. Sisempään tasa-aksaaliseen rakenteeseen voidaan taas vaikuttaa kontrolloimalla seostusta ja sulan lämpötilaa. Pieni yllilämpö kasvattaa sisempää tasa-aksaalista vyöhykettä, kun taas suuri yllilämpö vaikeuttaa tasa-aksaalisten dendriittien ydintymistä. Joidenkin teorioiden mukaan ulko-vyöhykkeeltä siirtyvät dendriittien kappaleet toimivat ydintymiskohtina tasa-aksaalisille dendriiteille [10]. Sähkömagneettinen sekoitus voi helpottaa dendriitinkappaleiden siirtymistä sisemmälle alueelle, jolloin sisempi tasa-aksaalinen vyöhyke alkaa muodostua varhaisemmin ja jää suuremmaksi.

3.3 Puhtaiden metallien jähmettyminen

Puhtailla yksifaasisilla metalleilla jähmettyminen voi tapahtua tasomaisesti tai sellimäisesti. Tasomainen rakeenkasvu saavutetaan, kun sula metalli jähmettyy tasaisella nopeudella koostumuksen pysyessä muuttumattomana. Esimerkkinä tästä voidaan pitää yksittäisen pii-kiteen kasvatusta. Tapaus on varsin ideaalinen eikä sitä esiinny tavallisimmilla puhtaiksi luokitelluilla kupareilla, sillä ne sisältävät aina pieniä määriä epäpuhtauksia. Kuparien jatkuvavalumenetelmissä jäähtymisgradientit eivät myöskään pysy tasaisena, jolloin tasomainen jähmettymisrintama muuttuu sellimäiseksi. Sellimäinen kasvu voi vielä muuttua dendriittiseksi, jos jäähtymisgradientti kasvaa voimakkaasti. Sellimäisessä rakeenkasvussa rakeet etenevät lämpövuon suuntaisesti, eikä lakimääräinen alijäähtyminen ohjaa jähmettymistä. Dendriittiseen kasvumorfologiaan siirtyminen sen sijaan johtuu siitä, että korkeammilla jäähdytysnopeuksilla alijäähtyminen kasvaa tarpeeksi suureksi. Voimakkaan alijäähtymisen seurauksena kasvusuunta vaihtuu kiderakennetta noudattavaksi. [12]

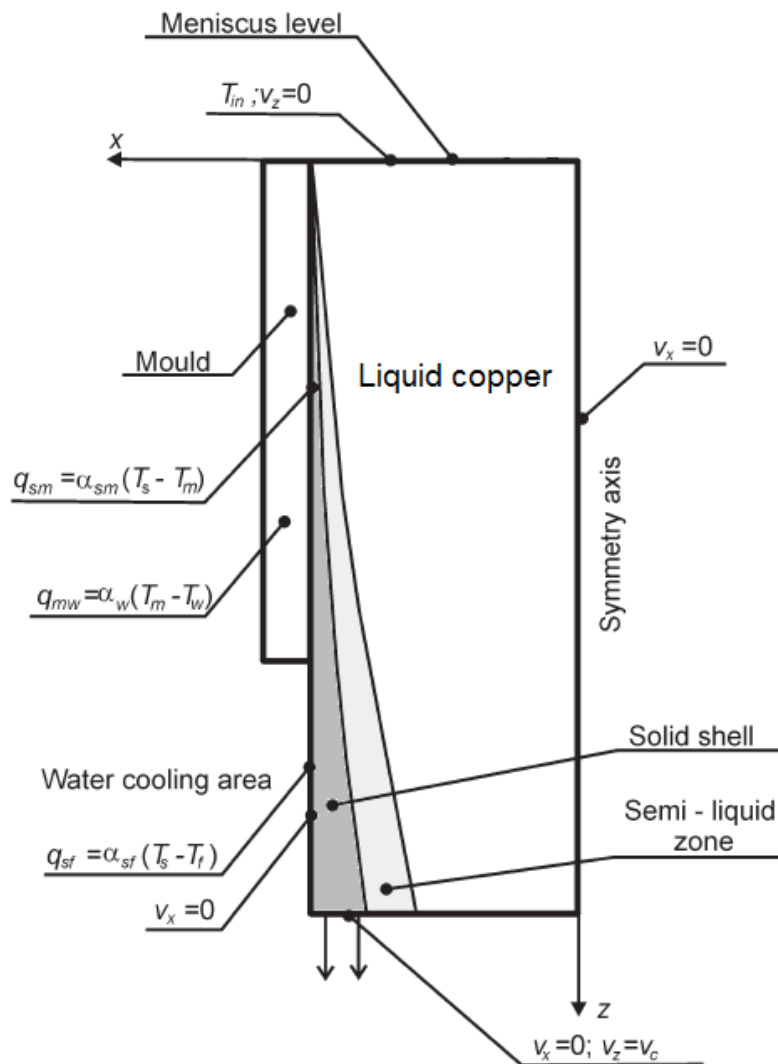
Jähmettyminen etenee jäähtymisen mukana tasaisesti ja on sellimäisessä rakeenkasvussa hitaampaa kuin dendriittisessä. Puhtaiden metallien jähmettymistä kontrolloi pelkästään lämpötilagradientti, kun taas seoksilla koostumus määrittää muodostuvan jähmettymismorfologian etenemisen. Puhtailla metalleilla ei siis tapahdu lakimääräistä alijäähtymistä, jossa seosaineet tai epäpuhtaudet rikastuisivat dendriittien väleissä olevaan sulaan, muuttaen sulan jähmettymisominaisuuksia paikallisesti. OF-kupari sisältää hyvin pieniä määriä epäpuhtauksia, mutta niiden vaikutus lakimääräiseen alijäähtymiseen jää pieneksi. Puhtaiden metallien jähmettymisessä, sisempää tasa-aksiaalista vyöhykettä ei ehdi muodostua, sillä epäpuhtaudet tai seosaineet eivät hidasta dendriittien etenemistä merkittävästi. Katkenneita dendriittejä ei myöskään voi esiintyä sulassa, sillä ne yksinkertaisesti sulaisivat takaisin ilman koostumuserojen muodostamaa lakimääräistä alijäähtymistä. [12]

4 Lämmönsiirto valutapahtumassa

Tämän osion tarkoituksena on selvittää lämmön siirtymistä valulaitteiston eri osien lävitse ja jäähdytysvesiin. Eri osissa tapahtuvia ilmiöitä ja valulaitteiston lämmönsiirtymiseen liittyviä haasteita tarkastellaan myös tarkemmin.

4.1 Lämmön johtuminen laitteistossa

Lämmön johtumista valulaitteistossa voidaan arvioida useampiseinäisen jäähtymismallin mukaan, kuten kuvassa 3 esitetään:



Kuva 3: Useampiseinäinen jäähtymismalli kuparin jatkuvavalussa [13]

Sula kupari syötetään valulaitteistoon kokillipiipun yläosasta, ja sulan pinta yritetään pitää samalla korkeudella koko valun ajan. Kuparin pinnan korkeuden tasoa, joka alkaa sulan metallin meniskuksesta, pidetään valun etenemisen nollapisteinä. Kupari jähmettyy ja kuoren paksuus kasvaa valun edetessä nollapisteestä alaspäin, mikä johtaa jäähtymistehon muuttumiseen. Jäähtymistehon muutoksen takia lämmönsiirto ei ole täysin yksiselitteinen ilmiö. Valettavan metallin lämmönsiirto-ominaisuudet riippuvat materiaalin koostumuksesta ja lämpötilasta. Sekundäärijäähdytyksessä osa lämmöstä siirtyy ulos systeemistä johtumisen lisäksi myös säteilyn avulla. Lämmön siirtyminen valulaitteistossa voidaan jakaa kolmeen päävyöhykkeeseen, jotka määrittävät lämmön siirtymisen reunaehdot kuvan 3 mukaisesti [13];

1. Lämmön siirtyminen valettavasta kuparista muottiin:

$$q_{sm} = \alpha_{sm}(T_s - T_m) \quad (1)$$

jossa T_s on jähmettyvän kuparin pinnan lämpötila ja T_m muotin sisäpinnan lämpötila.

2. Lämmön siirtyminen muotista primäärialueen jäähdytysveteen:

$$q_{mw} = \alpha_w(T_m - T_w) \quad (2)$$

jossa T_m on muotin kylmän puolen pinnan lämpötila ja T_w primääriveden lämpötila.

3. Lämmön siirtyminen valettavasta kuparista sekundäärialueen jäähdytysveteen:

$$q_{sf} = \alpha_{sf}(T_s - T_f) \quad (3)$$

jossa T_s on valukappaleen pinnan lämpötila ja T_f sekundääriveden lämpötila.

Kaavoissa (1-3) α_{sm} , α_{sf} , α_w ovat lämmönsiirtokertoimet vyöhykkeiden rajojen ylitse.

Sekundäärialueella osa lämmöstä siirtyy valukappaleesta ilmaan säteilyn avulla:

$$q_R = \sigma \varepsilon (T_s^4 - T_{ext}^4) \quad (4)$$

jossa σ on Stefan-Boltzmannin vakio, ε on materiaalin emissiviteetti, T_s on valukappaleen pinnan lämpötila ja T_{ext} ilman tai ympäristön lämpötila.

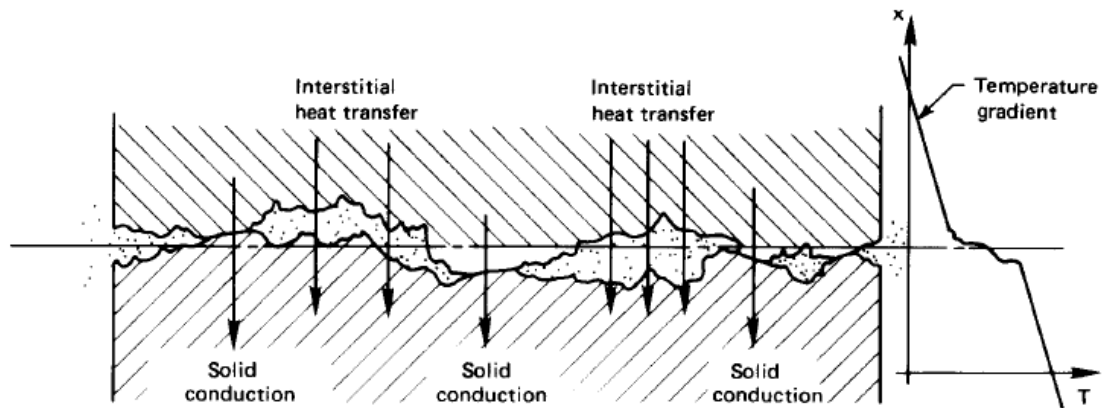
Todellisuudessa raja-arvoja voidaan määrittää edellä mainittuja tapauksia enemmän. Sulan faasin, puuro-alueen ja kiinteän faasin välillä olevat raja-alueet voidaan myös ajatella omina vyöhykkeinä, sillä lämpö ei siirry niiden välillä täysin ideaalisesti. Lisäksi joissain jatkuvan valun laitteistoissa käytetään kuparimuotissa grafiittista holkkia, parantamaan kontaktia valanteeseen valun aikana. Holkin ja kuparimuotin välille voidaan täten määrittää oma raja-arvonsa. Raja-alueita, jossa ilmarako pääsee muodostumaan valukappaleen ja jäähdytysmuotin väliin, on myös oleellista tarkastella omana rajavyöhykkeenä. [14-15]

4.1.1 Valukappale – jäähdytysmuotti

Ennen valettavan kappaleen ja jäähdytysmuotin välistä lämmönsiirtoa voidaan ajatella tilanne, jossa sulan ja jähmettyvän metallin välillä tapahtuu oma lämmönsiirtonsa. Sula-kiinteä rajapinnan lämmönsiirtokyky määräytyy pitkälti koostumuksen ja jähmettymismorfologian mukaan, kuten kappaleessa 3 on selitetty.

Kontaktipinta valanteen ja muotin välillä ei koskaan ole täysin ideaalinen. Muotin pinnan karheus ja epätasaisuudet, sekä muodostuvan valukappaleen pinnanlaatu muodostavat vain osittaisia pistemäisiä kontaktikohtia, kun kontaktipintaa tarkkaillaan tarpeeksi läheltä. Jopa suurella metallostaattisella paineella kontakti on todellisuudessa vain noin 1-2% kokonaispinta-alasta kuparimuottia vasten, mutta voi saavuttaa paremman kontaktin grafiittimuottia vasten [16]. Kontaktipisteiden väleissä on kaasua, jonka lävitse lämpö siirtyy johtumalla ja säteilemällä. Kuvassa 4 on esitetty kahden kiinteän aineen välisen pinnan yli siirtyvä lämpö. Lämmön johtuminen valukappaleesta jäähdytysmuottiin voidaan jakaa kolmeen menetelmään: Lämmön johtuminen

kontaktipisteiden kautta, lämmön johtuminen väliainekaasun kautta ja lämmön siirtyminen säteilyn avulla [14].



Kuva 4: Kahden kiinteän aineen välinen lämmönsiirto [14]

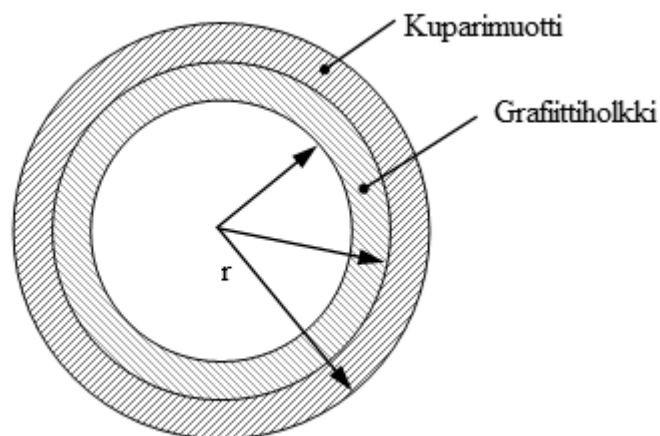
Yksi olennaisimmista muuttujista kuparin jatkuvavalussa on valettavan kappaleen ja valumuotin välinen kontakti kokillin primääripuolella. Haastavaa kontaktin ylläpitämisestä tekee materiaalin jäähtymisen aiheuttaman kutistuminen, joka vetää valukappaleen irti muotin pinnasta. Kontakti on luonnollisesti paras sulavaiheessa, jossa sulan aiheuttama metallostaattinen paine työntää metallimassaa jäähdytysmuottia päin. Mitä pidemmälle valu etenee, sitä huonommaksi kontakti muuttuu ja lopulta se heikkenee jähmettymisen edetessä pisteeseen, jossa valukappale irtaoo jäähdytysmuotin pinnasta kokonaan. Pinnan ja valukappaleen väliin muodostuu niin kutsuttu ilmarako, joka heikentää lämmönsiirtoa valanteesta jäähdytysmuottiin huomattavasti. Ilmaraon vaikutusta voidaan vähentää tekemällä kokillipiipusta hieman kartiomainen, jolloin valettavan kappaleen kontakti pysyy hyvänä jäähtymisen aiheuttamasta kutistumasta riippumatta. Myös valunopeutta ja sulan lämpötilaa säätämällä kontakti saadaan pidettyä hyvänä. Korkea valunopeus työntää valukappaletta tehokkaammin jäähdytysmuottia päin ja korkea sulan lämpötila rajoittaa liian nopeaa jäähtymistä primääripuolella. [15] [17]

Terästeollisuudessa ilmaraon vaikutuksen vähentämiseksi käytetään valupulvereita, jotka täyttävät ilmarakoa, vähentävät kitkaa ja helpottavat lämmönsiirtoa valanteen ja jäähdytysmuotin välillä [18]. OF-kuparin valmistuksessa ylimääräisten aineiden

käyttäminen valutapahtumassa voi kuitenkin johtaa epäpuhtauksien siirtymiseen valukappaleeseen tai sulaan. Valulaitteiston suunnittelulla voidaan vähentää ilma- ja kaasivaikutusta tekemällä kokillipiipusta hieman kartiomainen ja asettamalla valuparametrit niin, että valukappale ei irtoa liian aikaisin, esimerkiksi ankaran jäähtymisen takia.

4.1.2 Jäähdytysmuotin grafiitti – jäähdytysmuotin kupari

Grafiittiholkin ja jäähdytysmuotin välille syntyy liitoksen onnistumisesta riippuvainen epäjatkuvuuskohta. Lämmönsiirto näiden kahden materiaalin välillä ei toimi täysin ideaalisesti, sillä liitoskohtaan voi muodostua paikallisia ilmataskuja tai kontaktipinta voi jäädä heikoksi. On siis olennaista, että liitostyö tehdään tarkasti. Yleensä holkki saadaan paikalleen kutistusliitoksella, jossa ulompi kuparimuotti kuumennetaan n. 200-300 °C lämpötilaan sisähalkaisijan kasvattamiseksi. Kuva 5 havainnollistaa kuparimuotin ja grafiittiholkin välistä liitosta. Grafiittiholkki asetetaan paikalleen ja kuparimuotin annetaan jäähtyä takaisin, jolloin muotti tiivistyy holkin ympärille. Grafiitin lämmönjohtavuus vaihtelee grafiitin laadun mukaisesti, mutta Luvata Oy:n laitteistossa sen oletetaan olevan noin puolet kuparin lämmönjohtavuudesta. Grafiittimuotin tarkoitus on vähentää kitkaa ja parantaa valettavan metallin kontaktia muotin kanssa. Holkin ja kuparimuotin välinen lämmönsiirtokyky riippuu käytettävien materiaalien laadusta ja ominaisuuksista, sekä liitoksen laadusta ja lämpötilaolosuhteista valun aikana. [15] [19]



Kuva 5: Kutistusliitos kuparimuotin ja grafiittiholkin välillä

4.1.3 Jäähdytysmuotti – jäähdytysvesi primääri

Jäähdytysmuotin ja jäähdytysjärjestelmän kylmällä puolella kulkevan veden välinen lämmönsiirto on ratkaisevassa osassa primäärijäähdytyksen toimivuudessa. kuparimuotin lämpötila ei saisi nousta niin korkeaksi, että rakenteellisia muutoksia alkaa tapahtua. Ylikuumeneva muotti pehmenee ja joutuu alttiiksi korkean lämpötilan aiheuttamalle muokkautumiselle, jolloin jotkin seosaineet saattavat muodostaa haitallisia rakenteita. Pehmeneminen johtaa muodonmuutokseen, jolloin muottiin voi syntyä taskuja tai pullistumia. Kokilliputken muoto ja toleranssit ovat tarkoin määriteltäviä, sillä jos pieni poikkeavuus saa aikaan epätasaisen lämmön siirtymistä, mikä johtaa valettavan kappaleen epämuodostumiseen.

Jäähdytysmuotin ja jäähdytysveden lämmönsiirrossa vaikuttavia tekijöitä ovat muotin lämmönjohtavuus ja lämpötila valun aikana, jäähdytysveden virtausnopeus, jäähdytysveden lämpötila sekä jäähdytyskanavan suunnittelu. Jäähdytyskanava on rakennettava niin, että virtaava vesi pääsee liikkumaan tarpeeksi nopeasti ja tasaisesti jäähdytysalueen lävitse. Tällä tavoin mahdollistetaan jäähdytyksen tasaisuus muotin joka sivulla, jolloin valettava metalli pääsee jäähtymään odotetulla tavalla. Lämpö siirtyy muotin seinästä veteen johtumisen ja konvektion avulla. On siis olennaista, että jäähdytyskanavien muoto suunnitellaan niin, ettei niihin pääse muodostumaan pyörteitä tai kohtia, joissa veden virtaus hidastuu voimakkaasti tai vesi ei pääse vaihtumaan. Tämän tyyppiset epäjatkuvuuskohdat kuumenevat muita alueita voimakkaammin, jolloin myös ylikuumenemisen riski kasvaa. Usein jäähdytyskanavien geometria suunnitellaan niin, että hidastumat ja pyörteet syntyvät sekundääriseen vaipan sisälle, josta vesi siirtyy tasaisesti jäähdytysalueelle. Tällä tavoin virtaus kuparimuotin kylmällä puolella on mahdollisimman tasaista. [14-15]

Huonosti suunnitellussa valulaitteistossa primäärialueen jäähdytyksen kylmällä puolella saattaa myös syntyä kaasukuplia. Liian pienillä jäähdytysvesien virtausmäärillä kylmän puolen kuparimuotin lämpötila voi nousta liian korkeaksi, jolloin jäähdytysvesi pääsee höyrystymään. Kaasukuplat voivat jäädä kiinni jäähdytysmuotin pintaan, heikentäen jäähdytystehoa pistemäisillä alueilla. Epätasaisessa virtauksessa kaasukuplat voivat

myös siirtyä, pakkautua tai jäädä jumiin pyörteisiin. Kaasukuplien muodostumisen ja niiden aiheuttamien vaikutusten ehkäisemiseksi, primääripuolen syöttövesien määrä on nostettava tarpeeksi suureksi. Tällä tavoin veden virtaus työntää kaasukuplat ulos jäähdytysalueelta. Suuri tilavuusvirtaus siirtää myös lämpöä tehokkaammin pois systeemistä, eikä valumuotin pinta kylmällä puolella pääse kuumenemaan liikaa. Jäähdytysveden virtaussuunta on optimaalisin alhaalta ylöspäin, sillä lämpenevän veden aiheuttama noste ja ilmakuplat liikkuvat tällöin luonnollisesti virtauksen suuntaisesti.

4.1.4 Valukappale – jäähdytysvesi sekundääri

Jäähdytysteho valutapahtumassa muuttuu usein merkittävästi, valukappaleen siirtyessä primäärijäähdytyksestä sekundäärijäähdytyksen puolelle. Kuparimuotin ja valanteen välinen kontakti on aina heikko kahden kiinteän kosketuspinnan aiheuttamien ongelmien takia ja ilmaraon vaikutuksesta, primäärialueen loppupuolella. Sekundäärijäähdytyksessä jäähdytysvesi pääsee suoraan kontaktiin valukappaleen pinnan kanssa, jolloin lämmönsiirto kiinteästä nesteeseen tapahtuu pääasiassa konvektiolla. Osa valettavan kappaleen lämmöstä siirtyy ympäristöön myös säteilynä ja johtumisena suoraan ilmaan konvektiolla. Näiden lämmönsiirtomekanismien tehokkuus on kuitenkin heikko vesikontaktiin verrattuna. Ideaalisessa tapauksessa rajapinnan kontakti on lähes täydellinen, mutta todellisuudessa sekundääripuolen jäähtymiseen liittyy useita jäähtymistehoa heikentäviä ilmiöitä. Näihin ilmiöihin pystytään vaikuttamaan säätämällä sekundääri-vesien määrää ja lämpötilaa. Kuitenkin olennaisimpana tekijänä sekundäärijäähdytyksen toimivuudessa on vedensyöttöjärjestelmä, jolla neste tuodaan valukappaleen pinnalle. [20]

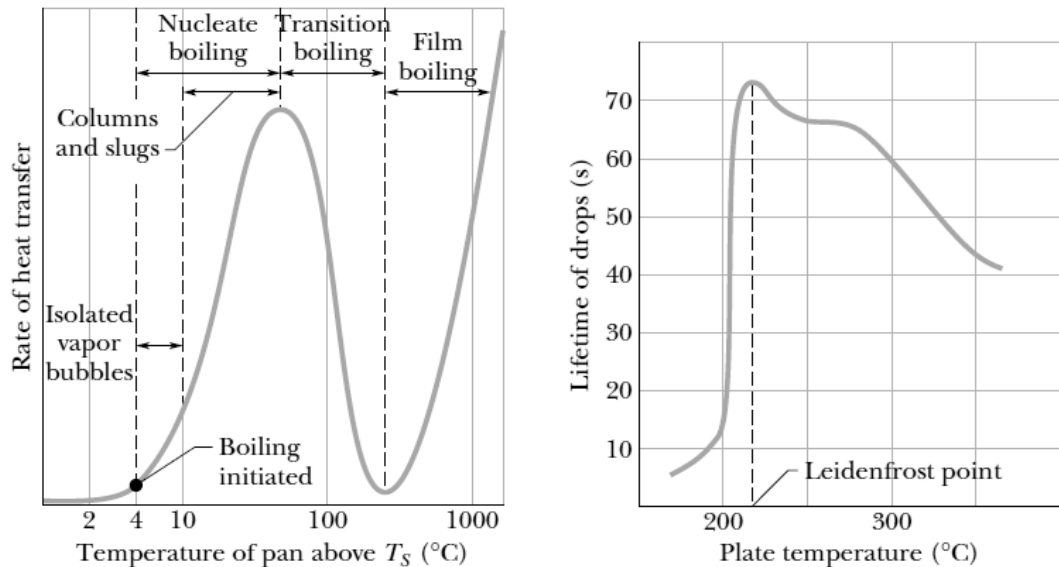
Jatkuvavalussa käytetään usein suihkutusta sekundääri-voihykeen alkuosassa. Joissain puolijatkuvan valun tuotantolinjoissa käytetään lisäksi vesiupotusta loppuosassa. Jähmettymisreaktiot ehtivät kuitenkin tapahtua jo suihkutusalueella, jolloin upotusalueen tarkoituksena on vain jäähdyttää valukappale sopivaan käsittelylämpötilaan. Suihkutusaluetta voidaan siis pitää rakenteen osalta kriittisenä alueena sekundääripuolella, esimerkiksi hapettoman kuparin jatkuvassa valussa. Yleisesti sekundäärijäähdytyksessä käytetään tavallisia vesisuuttimia, jotka on

suunnattu valukappaletta kohti sopivalta etäisyydeltä. Suuttimista voidaan säätää suihkutusalueen kulma, suihkutuspaine ja syötettävän veden määrä. Suihkutukseen lisätään usein paineilmaa, mahdollisimman hienojakoisen dispersion saavuttamiseksi. Paineilma myös tasaa syötettävän vesimäärän paremmin suihkutuspinta-alalle, mikä mahdollistaa yksittäisen suuttimen suihkutuksen levittämisen laajemmalle alueelle. Hienojakoisella dispersiolla parannetaan nesteen ja jäähtyvän valukappaleen pinnan välistä kontaktia ja minimoidaan höyrystymisen aiheuttaman kaasukerroksen muodostumista valanteen pintaan. Höyrykalvon muodostuminen perustuu Leidenfrost-ilmioon, jota käsitellään tarkemmin kappaleessa 4.2. Sekundäärialueella käytetään joidenkin valulaitteistojen yhteydessä myös tukirullia, joiden avulla valanne pysyy paremmin linjassa ja kontakti primääripuolella pysyy tasaisena. Tukirullat voivat olla kiinteitä tai niiden sisällä voi olla omat jäähdytysputkistot. Tällä tavoin rullat toimivat myös jäähdytyselementteinä valun aikana ja niillä on vaikutusta jäähtymisrakenteen etenemiseen. [20]

4.2 Leidenfrost-ilmio

Leidenfrost-ilmiossa kuumalla materiaaalipinnalla oleva nestepisara muodostaa eristävän kaasukerroksen itsensä ja pinnan väliin. Nesteestä jatkuvasti höyrystyvä kaasu pitää nesteen irti materiaaalipinnasta. Kaasukerroksen syntyminen vaatii materiaaalipinnalta sopivan lämpötilan sekä lämmönsiirtokyvyn nesteen ominaisuuksiin nähden (viskositeetti, kiehumispiste, höyrystymispiste, lämpötila). Lämpötilaa, jossa kaasun syntyminen on stabiilia kalvokiehumista, kutsutaan Leidenfrost-pisteeksi. Ilmiötä kuitenkin esiintyy jo tätä pistettä matalammissa materiaalilämpötiloissa. Tämä voi vaihdella pintamateriaalin pinnanlaadun mukaan ja esimerkiksi karkeammilla pinnoilla leidenfrost-piste on korkeammissa lämpötiloissa, kuin kiillotetuilla pinnoilla. Lämpötilan kasvaessa myös höyrystymisnopeus kasvaa, jolloin nestepisaran elinikä materiaaalipinnalla lyhenee. Lämpötilan noustessa tarpeeksi suureksi, ei Leidenfrost-ilmioä ehdi enää tapahtua, sillä nestepisara ehtii höyrystyä kokonaan. Kupari-vesi -rajapinnalla Leidenfrost-piste on tavallisella hiotulla pinnanlaadulla noin 200-250 °C välillä [21]. Kuvassa 6 a on esitetty lämpötila-alueet veden eri kiehumistyypeille tilanteessa, jossa vettä keitetään kattilassa. Leidenfrost-ilmio näkyy selkeästi

transitiokiehumisalueen ja kalvokiehumisalueen välissä notkahduksena lämmönsiirtokyvyssä veden ja metallilevyn välillä, kun kattilan lämpötila nousee veden kiehumispisteen yläpuolelle. Lämmönsiirto ulos kattilasta paranee Leidenfrost-pistettä korkeammilla lämpötiloilla, kun muodostuva kaasu työntyy nesteen läpi yhtenäisenä kaasupatsaana, kuplien sijaan. Kuvassa 6 b on esitelty yksittäisen vesipisaran elinikä sekunneissa, kuuman metallilevyn pinnalla eri lämpötiloilla. [21]



Kuva 6: a) Veden kiehumistyyppit ja lämmönsiirtokyky eri lämpötila-alueilla
b) pisaroiden elinikä pintamateriaalin eri lämpötiloissa [23]

Kuparin jatkuvavalussa Leidenfrost-ilmiö vaikuttaa vahvimmin sekundäärijäähdytyksen alueella, jossa jäähdytysvesi on suorassa kontaktissa valettavan kappaleen pinnan kanssa. Ilmiötä esiintyy esimerkiksi suihkutettavan sekundääriveden yhteydessä sekä upotusjäähdytyksessä. Sekundäärivesien määrä on mitoitettava niin, että vesi kykenee työntämään Leidenfrost-ilmiön takia syntyvät kaasukuplat pois valanteen pinnasta niin, ettei lämpöä eristävä kaasukerros ehdi vaikuttamaan jäähdytysnopeuteen paikallisesti. Suihkutusjäähdytyksessä vesimäärän on oltava tarpeeksi suuri ja tultava sopivassa kulmassa valanteen pintaan nähden. Upotusjäähdytyksessä Leidenfrost-ilmiön vaikutusta voidaan vähentää lisäämällä jäähdytysaltaan veden virtausliikettä valanteen ympärillä. Tällä tavoin syntyvä kaasu sekoittuu veteen eikä muodosta pysyvää kerrosta valettavan metallin pintaan. [20]

5 Valuvirheet ja raitarakenne

Kuparituotteen laatu määräytyy hyvin pitkälti valussa saavutetun raerakenteen mukaan, eikä kyseiseen rakenteeseen pysty vaikuttamaan tehokkaasti enää tämän jälkeen muilla prosessointimenetelmillä. Suuri osa valussa aiheutuneista materiaaliveioista jää jäljelle materiaaliin, jolloin ne vaikuttavat tuotteiden laatuun hyvin pitkälle eteenpäin jatkomuokausprosesseissa. Esimerkiksi suurikokoiset rakeet tai halkeamat aihiossa voivat moninkertaistaa vaikutuksensa valssauksessa tai langanvedossa, jolloin tuotteeseen syntyy paikallisia epäjatkuvuuskohtia. Tämän takia on olennaista suunnitella valulaitteisto niin, että rakeenkasvu on jatkokäyttöä varten tasalaatuinen ja valuvirheiden määrä jää vähäiseksi. [24]

Tämän osion tarkoituksena on tarkastella lyhyesti jatkuvassa valussa usein esiintyviä valuvirheitä, joilla saattaa olla yhteys valuissa havaittuun raitarakenteeseen. Valuvirheet johtuvat usein huonosti suunnitelluista laitteistoista tai väärin arvioiduista valuparametreista. Monia virheiden taustalla olevia syitä ei vielä tiedetä, mutta tutkimustyön ja mallinnuksen avulla uutta tietoa saadaan jatkuvasti.

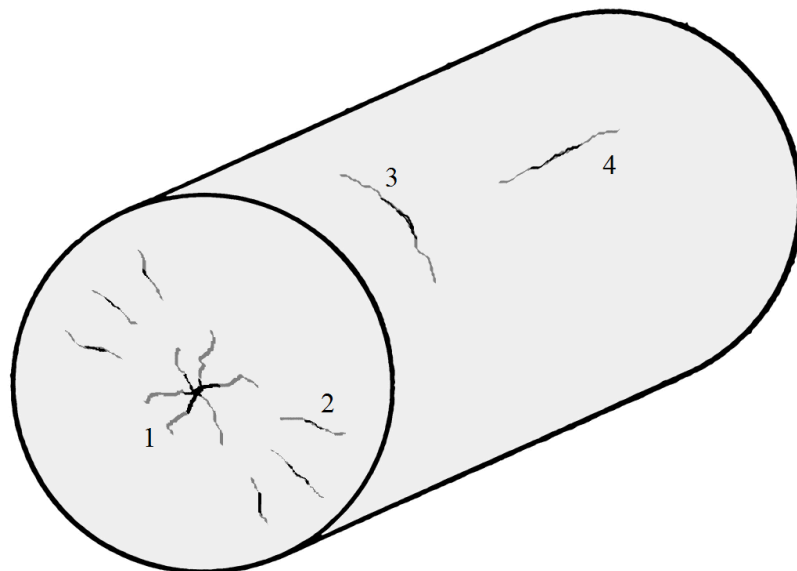
5.1 Kylmä- ja kuumahalkeamat

Kylmä- ja kuumahalkeamat ovat erityisesti seostetuissa metalleissa ilmenevä ongelma. Epätasaisesti tai liian suurella nopeudella jäähtyviin valukappaleisiin voi kohdistua suuria jännityksiä. Pehmeillä metalleilla halkeamien muodostuminen on luonnollisesti vähäisempää plastisen muodonmuutoksen takia. Ne eivät vastusta muovausta yhtä tehokkaasti kuin kovat tai runsasseosteiset metallit. Halkeamien muodostuminen on yhteydessä suotaumien aiheuttamaan rakenteen heikentymiseen sekä valukappaleeseen kohdistuviin jännityksiin valun aikana tai sen jälkeen. Halkeamisen voi pääsääntöisesti jakaa kahteen luokkaan, kylmä- ja kuumahalkeamiin.

Kuumahalkeamien muodostuminen johtuu raerakenteen heikkenemisestä, kun epäpuhtauksia rikastuu dendriittien tai rakeiden väliin metallin jähmettyessä [25]. Rakeiden välinen heikko kohta voi vaurioitua, kun valukappaleeseen kohdistuu

jännityksiä. Jännitykset voivat muodostaa heikentyneelle alueelle mikrohuokosia, joihin suuremmat halkeamat pystyvät ydintymään. Esimerkkinä kuumahalkeamista ovat puolivälin halkeamat, jotka kulkevat raerajoja pitkin pöllin keskipisteestä kohti ulkoreunaa. Ne sijaitsevat yleensä keskipisteen ja ulkoreunan välialueella, kuten kuvassa 7 on havainnollistettu kohdassa 2.

Yksi esimerkki kuumahalkeamasta on keskilinjän halkeama, joka näkyy kuvassa 6 kohtana 1. Keskilinjän halkeaman muodostuminen perustuu jäähtymisen aiheuttamaan kutistumiseen sula-kiinteä -muodonmuutoksessa sekä seosaineiden liialliseen rikastumiseen jähmettyvään rakenteeseen. Jähmettymisrintaman eteneminen luo tasaisen paineen edetessään kohti valukappaleen keskipistettä. Kutistuminen vetää jähmettyvää materiaalia poispäin keskuksesta, mikä aiheuttaa suurimman paineen sillä hetkellä, kun jähmettymisrintama saavuttaa valanteen keskipisteen. Kutistuman aiheuttama jännitys repii keskialueelle selkeästi havaittavan useampihaaraisen kuumahalkeaman, suotautumien heikentämään rakenteeseen. Keskilinjän halkeaman ympäristöön haarautuu usein myös pienempiä halkeamia. [25]



Kuva 7: Tavallisimmat halkeamatyypit sylinterimäisissä valukappaleissa; 1 Keskilinjän halkeama, 2 puolivälin halkeama, 3 ja 4 poikittaiset ja valunsuuntaiset pintahalkeamat

Kuumahalkeamien syntyyn voidaan tehokkaimmin vaikuttaa oikeanlaisella seostuksella. Jotkin seosaineet lujittavat metallia tehden siitä samalla kovempaa. Lisäksi joidenkin seosaineiden lisääminen vaikuttaa merkittävästi seoksen lämpölaajenemiseen, jolloin kutistuman aiheuttama paine pienenee. Kuumahalkeamien muodostumista voidaan myös kontrolloida sulan lämpötilaa säätämällä ja optimoimalla jäähtymisen nopeutta. Puhtaalla kuparilla ei pehmeytensä ja kiderakenteensa takia esiinny merkittävää kuumahalkeilua, minkä ansiosta jäähtymistehon määrässä on enemmän joustavuutta valujen parametrisoinnissa. [25]

Kylmähalkeamien muodostuminen perustuu materiaalin sisäisiin jännitteisiin. Kylmähalkeamat ilmenevät soliduslämpötilan alapuolella, kiinteässä metallissa. Niiden syntymiseen vaikuttaa eniten valukappaleen koko ja muoto, sekä itse valulaitteen muoto. Kylmähalkeamat esiintyvät valukappaleissa usein pinnan tuntumassa tai pinnan ja keskiakselin välialueella ja niiden muoto, koko ja halkeamissuunta voi vaihdella. Kuumahalkeamien tavoin seostuksella voidaan tehokkaasti parantaa metallin kykyä kestää suuria jännitteitä. Valulaitteiston hyvällä suunnittelulla pystytään vähentämään valukappaleeseen kohdistuvia jännityksiä prosessin eri vaiheissa. Suurilla valunopeuksilla ja kookkailla valukappaleilla on korkeampi riski kylmähalkeamiin, sillä liikenopeuden ja valanteen massan aiheuttamat voimat kuormittavat kappaletta eniten. Suurilla valunopeuksilla ja valukappaleilla maksimirasituksen suunta kääntyy yleensä keskiakselin suuntaisesti, jolloin muodostuu kartiomaisia halkeamia. Pienemmillä valunopeuksilla ja kevyemmillä valukappaleilla maksimirasituksen suunta kulkee valanteen keksiakselin ympärillä, jolloin kylmähalkeamat muodostuvat kehämäisesti keskiakselia vastakkaiseen suuntaan. Puhtaalla kuparilla kylmähalkeamien määrä on vähäistä, mutta esimerkiksi alumiini ja sen seokset ovat alttiita sekä kuuma- että kylmähalkeamille, juuri korkean lujuuden, pienen lämmönjohtavuuden ja suuren lämpölaajenemiskertoimen takia. [12] [26]

5.2 Suotautuminen

Haitallisella suotautumisella tarkoitetaan metallisen materiaalin kemiallisen koostumuksen heterogenisoitumista, eli seosaineiden ja epäpuhtauksien erottautumista seoksesta. Sulan materiaalin kyky sitoa epäpuhtauksia on parempi kuin kiinteällä aineella, minkä takia interdendriittiselle vyöhykkeelle ja dendriittien väliin rikastuu epäpuhtauksia jähmettymisen aikana, dendriittien sitoessa vähemmän aineita itseensä. Suotautumista esiintyy erityisesti runsasseosteisilla metalleilla. Tutkimusta aiheesta on tehty erityisesti teräksille ja binäärisille kupari- ja alumiiniseoksille. [27-29] Suotaumat voidaan jakaa makrosuotaumiin ja mikrosuotaumiin. Makrosuotaumat aiheutuvat todellisuudessa mikrosuotaumien liikkeestä, niiden muodostaessa laajempia suotaumakeskittymiä. Lisäksi suotautumisen on todettu olevan yhteydessä mikrohuokosten muodostumiseen joillain metalliseoksilla. [30-32]

Mikrosuotaumien muodostuminen on yhteydessä jähmettymisessä tapahtuvaan dendriittien etenemiseen jäähtymisrintamalla, eli faasitransformaatioalueen tuntumassa sulan ja kiinteän välisellä puuroalueella. Alijäähtymisen takia muodostuvien dendriittien koostumus eroaa sulan koostumuksesta. Nämä puhtaammasta materiaalista koostuvat dendriitit työntävät seosaineita ja epäpuhtauksia eteenpäin, hylkien niitä. Jähmettymätön eteenpäin työntävä materiaali muodostaa epäpuhtauksista tai seosaineista rikastuneen kerroksen, joka hidastaa jähmettymistä. Tätä kerrosta kutsutaan interdendriittiseksi vyöhykkeeksi. Dendriittien ympärillä on diffuusiorajakerros, joka vaikeuttaa epäpuhtauksien diffuusiota dendriittihaaroihin ja niiden ympäristöön. Diffuusiorajakerros voi pienentyä sekoituksen tai hitaan jäähtymisen takia, jolloin epäpuhtaudet kykenevät suotautumaan jähmettyvässä rakenteessa helpommin dendriittien ympäristöön. Mikrosuotaumien kontrollointi metalliseoksissa on usein hyödyllistä ja tavoiteltavaa, sillä se mahdollistaa seosaineiden ja epäpuhtauksien tasaisen jakautumisen koko jähmettymisrakenteen lävitse. Jatkuvassa valussa mikrosuotautumiseen voidaan tehokkaimmin vaikuttaa säätämällä jäähdytyksen teho mahdollisimman tasaiseksi ja parantamalla sulan aineksen sekoittumista. Sulan sekoittaminen pienentää puuroalueen kokoa ja siirtää ylikonsentroitunutta sulaa pois

jähmettymisrintamalta, mikä helpottaa dendriittien etenemistä. Molemmat vaikutuskeinot ovat yhteydessä valettavan kappaleen dimensioihin. [30-31]

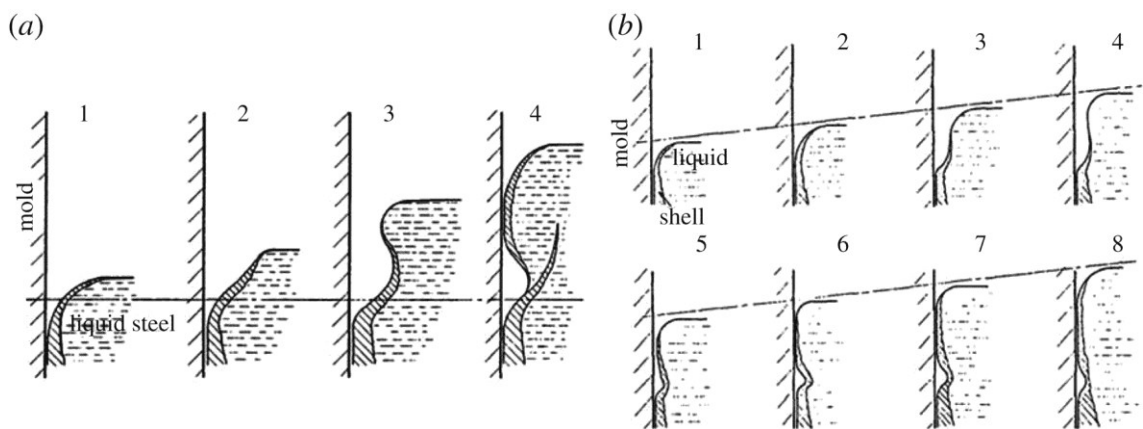
Epätasainen jäähdytys tai suuret jäähdytysgradienttien muutokset lisäävät mikrosuotaumien määrää paikallisesti, jolloin ne saattavat muodostua haitallisiksi makrosuotaumiksi. Esimerkki tästä on keskilinjasuotauma, joka syntyy, kun liian suuri määrä epäpuhtauksia ja seosaineita työntyy valettavan kappaleen keskikohtaan jähmettymisen edetessä [30].

Hapettomalla kuparilla makrosuotautumista ei varsinaisesti tapahdu, sillä epäpuhtauksien määrä on hyvin vähäinen ja puuroalueen koko hyvin pieni. Sisempää tasa-aksiaalista vyöhykettä ei pääse muodostumaan, ja epäpuhtauksien rikastuminen hyvin pienillä seosainepitoisuuksilla on epätodennäköistä. On kuitenkin mahdollista, että joidenkin lisäaineiden käytöllä saattaa ilmetä laajempaa mikrosuotautumista, jos jäähtymisolosuhteissa tai sekoituksessa tapahtuu hyvin voimakkaita muutoksia hetkellisesti, tai lisäaineet eivät ole jakautuneet sulaan tarpeeksi tasaisesti. Lisäaineiden tarkoituksena on usein sitoa epäpuhtaudet niin, että ne diffusoituvat jähmettymisrakenteeseen mahdollisimman tasaisesti, muodostaen rakenteelle haitattomia yhdisteitä. Lisäaineilla voidaan samalla kontrolloida rakeenkasvua ja siten raerakennetta. [31-32]

5.3 Oskillointijälki

Oskillointijälki on jatkuvassa valussa esiintyvä pinnan epätasaisuus, jonka aiheuttaa valulaitteiston oskillointi. Valulaitteiston oskillointia käytetään hyödyksi vähentämään valukappaleen ja sulan paikallista kontaktia kokillin pintaan. Liian pitkä kontaktiaika aiheuttaa vääristymiä ja lisää valanteen jumittumisen riskiä. Oskillointijälkien muodostumista voidaan kontrolloida säätämällä kokillin oskillointitajuus ja iskunpituus sopivaksi valunopeuden kanssa. Oskillointijälki ei varsinaisesti ole valuvirhe, ja sitä esiintyy valuissa aina pienissä määrissä.

Oskillointijälkiä on yleisesti kahdentyyppisiä ja ne muodostuvat kahdessa vaiheessa. Niiden syntymekanismi ensimmäisessä vaiheessa on samanlainen, mutta lopullinen muoto on riippuvainen sulan ominaisuuksista, kuten koostumuksesta, viskositeetista ja lämpötilasta. Ensin sulan jähmettymisessä syntyvä kuori nousee ylöspäin, oskilloinnin suuntaisen liikkeen seurauksena. Ohut pehmeä kuori aivan kuoren muodostumisen yläosassa taipuu irti jäähdytysseinämästä kohti keskusta. Teräsvaluissa irtoaminen on yhteydessä valuissa käytettävään valupulveriin, joka työntyy kokillin liikkeen takia sulan ja jäähdytysmuotin seinämän väliin. Toisessa vaiheessa kuoren kärki joko kiinnittyy uudelleen jäähdytysmuotin seinämään tai jää kääntyneeksi kohti valanteen keskustaa. Nämä tapaukset on esitetty kuvissa 8 a) ja b). Uudelleenkiinnittyminen on harvoin täydellistä, jolloin pintaan muodostuu pieni ryppy. Ryppy kutistuu hieman metallostaattisen paineen ansiosta, mutta pintaan jää selkeästi erottuva jälki tasaisin välein. Jos uudelleenkiinnittymistä ei tapahdu, uusi kerros metallisulaa valuu kärjen ja jäähdytysseinämän väliin ja jähmettyy kiinni kasvavaan kuoreen. Tällä tavoin kääntynyt kärki synnyttää koukkumaisen rakenteen pinnan tuntumaan. [33-35]



Kuva 8: Kuvat kahden erityyppisen oskillointijäljen syntymekanismeista; (a) Sula täyttää jäähdytysseinämän ja kärjen välin osittain (b) kärki kääntyy takaisin kiinni jäähdytysseinämään [35]

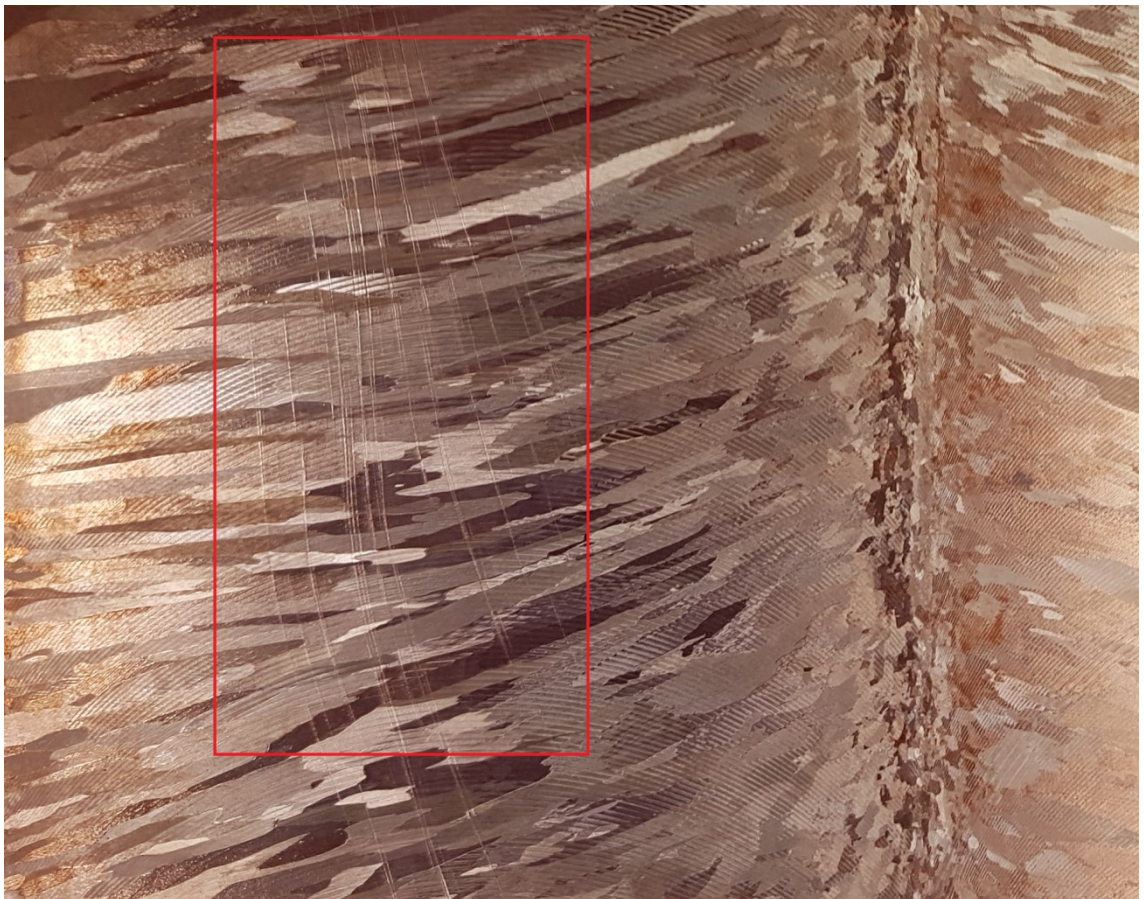
Oskillointijälki voi muuttua valuvirheeksi, jos sen muodostama koukkumainen rakenne jähmettyy sellaisenaan osaksi muuta materiaalia, muodostaen epäjatkuvuuskohdan raerakenteeseen. Mitä suurempi viskositeetti sulalla on, sitä heikommin uusi aukko täyttyy, jolloin pintaan jää suurempi jälki. Tarpeeksi suurella yllilämmöllä kärki liukenee takaisin sulaan, jolloin koukkumainen rakenne jää pienemmäksi. [35]

Kuparivaluissa ei käytetä teräsvalun tavoin valupulveria. Tämän takia oskillointijäljen muodostuminen on hyvin epätodennäköistä ja vaatisi todella voimakkaan oskillointiliikkeen, jotta pelkkä sulan liike irrottaisi jähmettyvää kuorta jäähdytysmuotista. Tämä voisi olla mahdollista tilanteessa, jossa kuoren jähmettyminen primääripuolen alussa on liian hidasta tai epätasaista. Tällöin heikot oskilloinnin aiheuttamat voimat saattavat vääristää kuorta sykleittäin. Kuparivalujen pinnassa esiintyy kuitenkin oskillointijäljen tapaista kuviota. J. Elfsbergin [36] tutkimusten mukaan pintaan muodostuva oskillointijälki syntyy syötettävän sulan ja kokillin oskilloinnin yhteisvaikutuksesta. Jähmettyvän kuoren kärki romahtaa ja uusi sula täyttää aukon kärjen epätäydellisesti, jolloin valanteen pintaan jää pieni muoto. Tilanne muistuttaa hyvin paljon kuvan 7 mukaista tapausta, mutta ilman valupulveria merkittävää kynsimäistä rakennetta ei pääse muodostumaan ja jälki jää heikoksi.

5.4 Raitarakenne

Raitarakenne on Luvata Special Products Oy:n OFC-valuissa havaittavissa oleva kuvio, joka tulee esiin kun valukappaleesta otetut näytesiivut syövytetään. Raitarakenne muodostuu varsin tarkasti alueelle, jossa sulakartion oletetaan kulkevan jähmettymisen aikana. Alue sijaitsee noin 5 cm pöllin reunasta kohti keskustaa, ja on leveydeltään noin 1-3 cm. Tässä alueessa saattaa olla useita renkaita, jotka kiertävät pöllin keskiosaa, kun katsotaan poikkileikkausta. Pystysuuntaisessa leikkauksessa raidat kaartuvat reunalta keskiosaa kohti alaspäin mentäessä. Kuvissa 9 ja 10 on merkitty punaisella raitarakenteen sijainnit pysty- ja poikkileikkauksiin 278mm OFC-pöllistä.

Raitarakennetta pidetään valuvirheenä, joten siitä eroon pääseminen on lopullinen tavoite. Tämän työn yhtenä akuperäisistä tavoitteista on kuitenkin selvittää mistä kyseinen rakenne johtuu ja miten eri parametrien muutokset vaikuttavat sen sijaintiin ja kokoon. Raitarakenteella ei ole todettu olevan rakenteellista vaikutusta valettavien kappaleiden laatuun ja sitä on ilmennyt Porissa tehdyissä OFC-valuissa hyvin pitkään. Raitarakenteen vaikutus ei moninkertaistu tai jalostu eteenpäin muokkauksessa, tai aiheuta merkittäviä rakenteellisia virheitä jatkokäsittelyissä. Tämä on yksi niistä syistä, miksi raitarakenteen poistamiseen ei ole nähty syytä. Raitarakenteen haittavaikutus tulee kuitenkin esiin, kun sitä sisältävää kuparia käytetään laser-peilien valmistukseen. Peilien pintaan muodostuu selkeä tummempi alue, joka ei varsinaisesti heikennä peilin heijastuskykyä käyttökohteessaan. Tummempi alue on siis enemmänkin visuaalinen haitta, josta halutaan päästä eroon laadullisista syistä.



Kuva 9: Raitarakenne pystysuuntaisessa OFC-näytteessä, jossa pölli on halkaistu keskiakselia pitkin



Kuva 10: Raitarakennetta OFC pöllin poikkileikkauksessa

Kirjallisuudesta ei löydy tietoa tapauksista, joissa raitarakennetta vastaavasta rakennetta olisi vähäseosteisissa kuparimetalleissa. Terästeollisuudessa ja runsasseosteisilla metalleilla samanlainen rakenne on usein seurausta suotaumisesta, mutta puhtaalla kuparilla merkittävien suotaumien muodostuminen on hyvin epätodennäköistä, pienten epäpuhtaus- ja lisäainemäärien takia. On kuitenkin mahdollista, että OF-kuparissa saattaa muodostua jonkintasoista epäpuhtauksien tai lisäaineiden suotautumisen muodostamaa epäjatkuvuusaluetta, jos jäähdytysolosuhteet muuttuvat rajusti. Suotauma voi syntyä tapauksessa, jossa valettavan kappaleen jäähtymisnopeus laskee ensin perustason alapuolelle ja nousee voimakkaasti heti tämän jälkeen. Näin voi tapahtua

hetkellisesti ilmaraon vaikutuksesta tai siirryttäessä primääri- ja sekundäärialueiden välillä, jos laitteiston jäähdytyksessä on epätasaisuuksia. Itse laitteiston rakenne voi luoda tilanteen, jossa primääri- ja sekundäärialueiden välisessä kohdassa ei ole tarpeeksi tehokasta jäähdytystä ja sekundäärijäähdytys pääsee vaikuttamaan vasta pienen viiveen jälkeen. A. Rukwied et al. [37] tutkimusten mukaan pienikokoisen suotaumarakenteen muodostuminen korkeapuhtauksisessa kuparissa on mahdollista. Alueilla joilla tällaista suotaumarakennetta pääsee syntymään, on heikompi kyky kestää kemiallista rasitusta, jolloin esimerkiksi etsausjäljet tulevat selvemmin esiin.

Oskillointijäljen vaikutusta raitarakenteeseen on vaikea arvioida. Porin OFC-valuissa käytetään kuitenkin hyvin korkeaa yllilämpöä, jonka ansiosta oskilloinin vaikutus pintaa syvemmälle – alueelle jossa raitarakenne esiintyy – jää hyvin pieneksi. Kuuma- ja kylmähalkeamat puhtaissa vähäseosteisissa kupareissa ovat harvinaista ja vaativat suurten sisäisten ja ulkoisten jännitysten muodostumista materiaaliin. Raitarakenne ei myöskään noudata sijainniltaan tavallisimpia halkeamatyyppejä eikä vaikuta kuparituotteiden fyysiseen rakenteeseen jatkokäsittelyiden jälkeen. Yksi hypoteesi on, että raitarakenne muodostuisi jälleensulamisen ja uudelleenjäähmettymisen seurauksena. Tämä olisi mahdollista esimerkiksi jäähdytystehon paikallisen heikentymisen takia, jolloin sulan aineen lämpö siirtyisi jäähmettymisrintaman vastakkaiseen suuntaan. Edestakainen liike saattaisi aiheuttaa rakeenkasvussa nytkähdyksen, joka näkyisi rakeiden kasvuorientaatioissa tai pinousvikoina.

6 Valutapahtuman mallintaminen

Jäähtymisolosuhteiden kontrollointi valutapahtumassa on tärkeässä roolissa onnistuneiden valujen aikaansaamisessa. Erilaiset rakenteelliset ratkaisut valulaitteistoissa luovat valutapahtumasta monimutkaisen prosessin, jossa usealla muuttujalla on vaikutusta lopputulokseen. Tämän takia valimoiden välillä on huomattavia eroja parametrisoinnissa ja jokainen laitteisto on optimoitava omana kokonaisuutenaan. Optimaalisten parametrien löytäminen pelkkien koevalujen avulla vie aikaa ja kuluttaa resursseja, joten parametrisointia varten on kehitetty mallinnusohjelmia, joilla valutapahtumaa voidaan tarkastella tehokkaammin. Erityyppisiä mallinnusohjelmia on kehitetty ympäri maailmaa ja ne perustuvat erilaisiin matemaattisiin malleihin ja laskentamenetelmiin [38-42]. Tietokonemalleja kehitetään jatkuvasti tarkemmiksi ja monipuolisemmiksi, jotta ne soveltuisivat paremmin erityyppisille valulaitteistoille.

Valutapahtuman tietokonemallinnus mahdollistaa erilaisten valuparametrien nopean testaamiseen ja helpottaa valujen optimoinnin siirtämistä oikeaan suuntaan, vähentäen samalla vääränlaisten parametrien valinnasta aiheutuvia riskejä. Mallinnukset perustuvat kuitenkin ohjelmiston asettamiin oletuksiin, joten tulosten luotettavuus on arvioitava valukohtaisesti ja saatua dataa voidaan usein pitää vain suuntaa-antavana. Tässä työssä käytetään Helsingin Teknillisen Korkeakoulun ja Jyväskylän Yliopiston yhteistyössä tekemää ohjelmistoa, jolla pystytään mallintamaan valukappaleen jähmettymistä valuprosessin eri vaiheissa. Ohjelmisto soveltuu teräksen ja kuparin jatkuvavaluille, suorakulmaisille ja pyöreille kappaleille.

6.1 CAS-3

CAS-3 ohjelmisto on suunniteltu mallintamaan binääristen ja useampia seosaineita sisältävien kupariseosten interdendriittisen jähmettymisen kinetiikkaa. Sen avulla voidaan määrittää seosten sulan ja kiinteän osuudet eri lämpötiloissa ja määrittää likvidus- ja soliduslämpötilat. Lisäksi ohjelma laskee seoksen koostumuksen ja annettujen seosaineiden määrän. Näiden tietojen avulla saadaan jähmettyvälle materiaalille jatkomallinnuksille olennaisimpana tietona perusominaisuudet, kuten entalpia, lämmönjohtavuus, lämpökapasiteetti, tiheys ja viskositeetti eri lämpötiloissa. [43-44]

CAS-3 on termodynaamis-kineettinen laskentaohjelmisto. Se tarvitsee syöttöarvoiksi vain seoksen koostumuksen ja jäähtymisnopeuden. Lisäksi ohjelma kysyy dendriittihaarojen paksuutta, mutta ehdottaa kuitenkin yleistä arvoa, joka määräytyy pääseosaineen ja koostumuksen mukaan. Malli siis olettaa laskuissa, että dendriittinen rakenne on heksagonaalinen ja kauttaaltaan säännöllinen. Alijäähtymisen vaikutus sula-kiinteä muutoksen aikana jätetään myös huomioimatta ja materiaalin oletetaan saavuttavan termodynaamisen tasapainon sula-kiinteä -faasissa. Tämä oletus tehdään siksi, että alijäähtymisen vaikutus on varsin pieni hitaissa valuissa, mutta sen huomioiminen monimutkaistaisi mallia huomattavasti. [43]

CAS malli pystyy laskemaan kuparille binäärisiä seoksia seuraavista alkuaineista maksimissaan suluissa olevilla painoprosenteilla Ag (3 p-%), Al (8 p-%) Cr (0,5 p-%), Fe (3 p-%), Mg (3 p-%), Mn (10 p-%), Ni (40 p-%), P (1 p-%), Si (5 p-%), Sn (10 p-%), Te (0,5 p-%), Ti (3 p-%), Zn (45 p-%), Zr (0,5 p-%), O (0,01 p-%), H (0,01 p-%) Useampikomponenttisilla seoksilla laskettaessa Ag, Cr, Mg, Te, Ti ja Zr ei saa olla seosaineena, ja Al, Fe, P ja Sn maksimimäärää on vähennetty. Ohjearvojen ylittäminen laskelmissa voi aiheuttaa epäluotettavia tuloksia tai ohjelman toimimattomuutta. Aikaisempaan CAS-2 versioon nähden CAS-3 voi ottaa huomioon myös hapen ja vedyn vaikutuksen jähmettymiseen, sekä happi- ja vetypitoisten seosaineiden muodostumisen. [44]

6.1.1 Jähmettymismallin toiminta

Eri alkuaineille on määritelty omat jähmettymisreitit mallinnusohjelmaan, riippuen siitä mikä faasirakenteen muutos on kyseessä (peritektinen, eutektinen, eutektoidinen, sula-kiinteä muutokset jne.) [43][45]. Esimerkiksi binäärisen kupariseoksen termodynaaminen tasapaino voidaan esittää kaavoilla (5) ja (6):

$$\mu_{Cu}^{\phi^1}(T, x_B^{\phi^1}) = \mu_{Cu}^{\phi^2}(T, x_B^{\phi^2}) \quad (5)$$

$$\mu_B^{\phi^1}(T, x_B^{\phi^1}) = \mu_B^{\phi^2}(T, x_B^{\phi^2}) \quad (6)$$

Joissa μ_i^ϕ on komponentin i kemiallinen potentiaali faasissa ϕ , T on lämpötila ja $x_B^{\phi^1}$ sekä $x_B^{\phi^2}$ seoskomponenttien mooliosuudet seosaineessa B.

Kaavoja käytetään pääasiassa pkk/sula, tkk/sula sekä pkk/tkk faasimuutoksissa. Esimerkiksi pkk/sula muutoksessa kaavat saavat muodon:

$$\mu_{Cu}^L(T, x_B^L) = \mu_{Cu}^{pkk}(T, x_B^{pkk}) \quad (7)$$

$$\mu_B^L(T, x_B^L) = \mu_B^{pkk}(T, x_B^{pkk}) \quad (8)$$

Koostumuksen muutokset seosaineessa B voidaan esittää täten pkk/sula faasimuutoksessa materiaalitasapainoyhtälöllä:

$$\Delta f^L(x_B^{L0} - x_B^{pkk}) = f^L(x_B^L - x_B^{L0}) - S_B^{pkk/sula}(T, \dot{T}, d_2, x_B^{pkk}, D_B^{pkk}) \quad (9)$$

Jossa f^L on sulan osuus, Δf^L on muutoksen eteneminen faasitransformaatiassa, x_B^{L0} on seosaineen B koostumus sulassa ennen etenemistä, $S_B^{pkk/sula}$ on seosaineen B faasienvälistä liikettä kuvaava parametri, T on lämpötila, \dot{T} on jäähtymisnopeus, d_2 on dendriittien haaran ja juuren välinen etäisyys ja D_B^{pkk} on diffuusiokerroin seosaineelle B pkk faasissa.

Seosaineen diffuusio kiinteässä pkk-faasissa otetaan huomioon simulaatiossa soveltamalla Fickin toista lakia laskuissa käytettävään differenssimenetelmään [46]:

$$\frac{\partial x_B^{pkk}}{\partial t} = D_B^{pkk} \frac{\partial^2 x_B^{pkk}}{\partial z^2} \quad (10)$$

6.1.2 Materiaalidata

CAS-3 ohjelmiston laskujen avulla saadaan määritettyä TEMPSIMU ja CTEMP-3D ohjelmia varten materiaalidata entalpialle, tiheydelle ja lämmönjohtavuudelle eri lämpötiloissa. Systemin molaarinen entalpia (J/mol) voidaan esittää muodossa:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

Gibbsin energia faasirakenteelle, joka sisältää sulaa, pkk-rakennetta ja tkk-rakennetta, voidaan esittää kaavan (12) mukaisesti, jolloin se voidaan johtaa esimerkin mukaiselle pkk/sula tapaukselle kaavaksi (13):

$$G = f^L G^L + f^{pkk} G^{pkk} + f^{tkk} G^{tkk} \quad (12)$$

$$G = f^L [(1 - x_B^L) \mu_{Cu}^L + x_B^L \mu_B^L] + (1 - f^L) [(1 - x_B^{pkk}) \mu_{Cu}^{pkk} + x_B^{pkk} \mu_B^{pkk}] \quad (13)$$

Joissa G on molaarinen Gibbsin energia (J/mol), f^L on sulan osuus ($1 - f^{pkk}$), x_i^ϕ ovat keksimääräisiä seosaineiden i osuuksia faasissa ϕ ja μ_i^ϕ ovat seosaineiden i kemiallisia potentiaaleja faasissa ϕ .

TEMPSIMU ja CTEMP-3D malleissa entalpian yksikkö on J/Kg eikä J/mol kuten CAS-3 ohjelmisto laskee [43][47]. Muunnos saadaan kaavalla (14):

$$H \text{ (J/Kg)} = 1000 H \text{ (J/mol)} * [(1 - x_B^{nom}) M_{Cu} + x_B^{nom} M_B] \quad (14)$$

Jossa M_{Cu} ja M_B ovat puhtaan kuparin (Cu) ja seosainekomponentin B moolimassat ja x_B^{nom} on nominaalikoostumus, eli komponentin B mooliosuus seoksessa. [43]

Tiheyden muutos lämpötilan suhteen saadaan laskettua seokselle kaavan (15) mukaisesti, jolloin pkk/sula tapauksessa voidaan kirjoittaa kaavan (16) mukaisessa muodossa:

$$\rho = f^L \rho^L + f^{pkk} \rho^{pkk} + f^{tkk} \rho^{tkk} \quad (15)$$

$$\rho = 1 / \left(\frac{f^L}{\rho^L} + \frac{1-f^L}{\rho^{pkk}} \right) \quad (16)$$

Joissa ρ^L ρ^{pkk} ρ^{tkk} ovat faasityyppien tiheydet.

Yhtälöä (15) voidaan soveltaa materiaalin supistuman määrittämiseen tietyllä lämpötilavälillä. Tämä voidaan laskea kaavalla (17):

$$\beta(\%) = 100 \left(1 - \frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} \right) \quad (17)$$

Seoksen efektiivinen lämmönjohtavuus k_{eff} saadaan laskettua, kun tiedetään sulan osuus f^L :

$$k_{eff} = A * f^L k^L + (1 - f^L) k^S \quad (18)$$

Jossa k^L ja k^S ovat sulan ja kiinteän osan lämmönjohtavuudet ja A vakio parametri, joka kuvaa konvektion vaikutusta liikkeessä olevassa sulassa. Esimerkiksi kun $A = 1$, sula on liikkumaton. Toisin sanoen puuro- ja sula-alueilla ei tapahdu ylimääräistä lämmön siirtymistä konvektion takia. Todellisuudessa tämänlaista tilannetta ei ilmene, sillä sulassa esiintyy aina virtauksia. Laskuissa käytetään ohjelmiston antamaa oletusarvoa A:lle. [45][47]

6.2 TEMPSIMU ja CTEMP-3D

TEMPSIMU ja CTEMP-3D ovat jatkuvavaluun suunniteltuja tekstitiedostopohjaisia lämmönsiirron mallinnusohjelmia. TEMPSIMU toimii molempien ohjelmistojen pohjana ja sillä voidaan mallintaa stationääristä lämmönsiirtoa valussa. TEMPSIMU vaatii toimiakseen neljä erillistä tekstitiedostoa. Yksi päätiedosto määrittelee näiden neljän parametritiedoston nimet, jolloin kombinaatioita on helppo vaihdella ja tiedot saa helpommin siirrettyä CTEMP-3D:hen. Kahtena ensimmäisenä tiedostona ovat erillisellä verkko-ohjelmalla luotu FEM- verkko sekä CAS-ohjelmistosta saatu materiaaalidatatiedosto. Kolmantena tiedostona on kokillin muodon määrittävä datatiedosto, joka sisältää primäärialueen pituuden ja kertoo valukappaleen muodon, jos käytetään neliskulmaista valukappaletta. Pyöreät valukappaleet vaativat CTEMP-3D ohjelmiston käyttöä. Viimeisenä tiedostona on TEMPSIMU:ssa luotu parametritiedosto, joka sisältää valussa tarvittavat säätöarvot. Näihin kuuluu valunopeus, sulan valulämpötila ja koko sekundäärijäähdytyksen tiedot, kuten syötettävän veden määrät, suutinten tyypit, suutinten sijainnit sekä niihin liittyvät yksityiskohtaiset mallitiedot, jotka kertovat vesisuihkun koon ja muodon. TEMPSIMU:ssa voidaan luoda myös erikseen suutintietoja, joita parametritiedosto hyödyntää. [48]

CTEMP-3D siirtää materiaaalidatan ja perustiedot TEMPSIMU:sta, mutta ottaa huomioon valettavan kappaleen muodon ja valulaitteen lämmönsiirtoon osallistuvien osien dimensiot sekä lämmönjohtavuuskertoimet, jolloin voidaan luoda tarkempi kolmiulotteinen jäähdytysmalli. Valuparametreja voidaan säätää uudelleen CTEMP-3D ohjelmassa, mutta esimerkiksi sekundäärijäähdytyksen, materiaalitietojen sekä jäähdytysmuotin koon säätäminen onnistuu vain TEMPSIMU:ssa. Tärkeimpinä mallinnustuloksina CTEMP-3D ohjelmassa ovat kuvaaja kuoren paksuuden muutoksesta valupituuden suhteen, sekä kuvaaja valanteen lämpötiloista eri kuoren paksuuksilla valupituuden suhteen. Lisäksi ohjelmistosta saadaan tietoa jäähdytysmuotin lämpötiloista eri alueilla, sekä puuro-alueen osuudesta sulan ja kiinteän välissä. [48]

6.2.1 Lämmönsiirron matematiikka

Valutapahtumaa voidaan tarkastella kolmiulotteisen lämmönsiirtomallin avulla [49]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + v \rho c \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S \quad (19)$$

Jossa ρ on tiheys (kg/m^3), c on ominaislämpökapasiteetti (kJ/kgK), T on lämpötila (K), t on aika (s), v on valunopeus (m/s) ja k lämmönjohtavuus (kW/mK). S termi kuvaa jähmettymisessä vapautuvaa latenttia lämpöä likvidus- ja soliduslämpötilojen välisellä puuro-alueella.

$$S = \rho L \frac{\partial(f_s)}{\partial t} \quad (20)$$

Jossa L on jähmettymisen latentti lämpö ja f_s on kiinteän aineen osuus puuroalueesta.

CTEMP-3D malli hyödyntää kaavan (19) mukaista kolmiulotteista lämmönsiirtomallia, ja sisällyttää siihen kaiken materiaalidatan paitsi tiheyden ja lämmönjohtavuuden entalpian H . Tällä tavoin kaikkien faasimuutosten energiat tulee otettua huomioon. Entalpia, tiheys ja lämmönjohtavuus materiaalille eri lämpötiloissa saadaan hyödyntämällä CAS-ohjelmistolla laskettua materiaalidataa. Materiaalidatan avulla voidaan ottaa myös huomioon sulan liikkeen aiheuttama efektiivinen lämmönjohtavuus k_{eff} eri lämpötiloissa kaavan (18) mukaisesti [49-50]. Näin yhtälö (19) saa muodon:

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} + v \rho \frac{\partial H}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (21)$$

Lämmönsiirtotapahtumassa on otettava huomioon primäärialueen muotin ja valanteen kuoren väliin syntyvä ilmarako. Tämä muuttuja huomioidaan mallinnusohjelman laskujen reunaehdoissa. Reunaehdot määrittävät lämmön siirtymisen jäähdityssysteemin eri osien lävitse. Mallinnusohjelma kuitenkin olettaa, ettei lämpöä siirry ulos systeemin yläosasta. Lisäksi oletetaan, että grafiittiholkin ja kuparisen jäähditysmuotin välinen liitos on ideaalinen eikä rajoita lämmönsiirtoa merkittävästi. Erikoisemman rakenteensa takia tutkimuksen kohteena olevaa kokillia mallintaessa virherajat ovat varsin suuria, joten oletus on hyväksyttävä.

Jähmettyvän kuoren ja jäähditysmuotin väliset reunaehdot:

$$-k_M \frac{\partial T_{M-sisä}}{\partial n} = h_{Ilmarako}(T_{kuori})(T_{M-sisä} - T_{kuori}) \quad (22)$$

Jäähditysmuotin ja jäähditysveden välinen reunaehto:

$$-k_M \frac{\partial T_{M-ulko}}{\partial n} = h_{Vesi-P}(T_{M-ulko} - T_{Vesi-P}) \quad (23)$$

Sekundäärijäähdityksen reunaehto:

$$-k \frac{\partial T_{kuori}}{\partial n} = h_{Vesi-S}(T_{kuori} - T_{Vesi-S}) + \sigma \varepsilon (T_{kuori}^4 - T_{ilma}^4) \quad (24)$$

Joissa k_M muotin lämmönjohtavuus (W/mK), k on jähmettyvän kuoren lämmönjohtavuus (W/mK), $h_{Ilmarako}$ on ilmaraon aiheuttama lämmönsiirtokerroin (W/m²K), $T_{M-ulko/sisä}$ ovat muotin lämpimän ja kylmän puolen lämpötilat (K), T_{kuori} on jähmettyvän kuoren lämpötila, $T_{Vesi-P/S}$ primääri- ja sekundäärivesien lämpötilat (K) ja $h_{Vesi-P/S}$ ovat lämmönsiirtokertoimet, jotka kuvaavat lämmön siirtymistä jäähditysvesiin primääri- ja sekundäärialueilla. [47][49]

Sekundäärialueen reunaehdossa viimeisenä terminä on huomioitu säteilyn avulla ilmaan siirtyvä lämpö kaavan (4) mukaisesti. h_{vesi-S} lämmönsiirtokerroin sekundäärialueella hyödyntää mallinnusohjelmaan syötettyjä tietoja kaavan (25) mukaisesti:

$$h_{vesi-S} = a * \dot{V}^b * c(T) \quad (25)$$

Jossa \dot{V} suuttimiin syötetyn veden tilavuusvirtaus, a ja b ovat suuttimille määrättyjä vakioita jotka riippuvat tilavuusvirtauksen yksiköstä ja $c(T)$ muuttuja, joka perustuu ohjelmistoon luotuun tiedostoon, josta ohjelma hakee muuttujalle arvon valanteen pinnan eri lämpötiloille.

CTEMP-3D hyödyntää esitettyä matematiikkaa ja soveltaa sitä FEM-laskentaan (finite element method) [51]. Tätä varten ohjelmistoon luodaan tekstipohjainen FEM-verkko, joka on määritelty yksinkertaisella verkko-ohjelmalla valukappaleen dimensioiden mukaan. CTEMP-3D ohjelmistosta saadaan määriteltyä laskentatavaksi aksiaalinen kappale, jolloin myös yksinkertaista kuutiomaista verkkoa voidaan hyödyntää laskettaessa lämmönsiirtoa aksisymmetrisille kappaleille. [48]

7 Luvata Special Products OFC-valulinjan toiminta

Luvata Pori Oy:llä on käytössään yksi hapettoman kuparin puolijatkuva pystyvalulinja, eli OFC-linja (oxygen-free copper). Valulaitteisto koostuu sulatusuunista, valulaatikosta sekä kokilliosasta. Sulatusuuni on asetettu valulaatikon läheisyyteen ja sen kautta syötetään sula kupari valulaatikkoon, josta se jakautuu tasaisesti kokilliin. Sulatusuuniin panostetaan anodeista valmistettua kuparilevyä, joka tuotetaan viereisessä rakennuksessa elektrolyysillä. Valulaatikko sijaitsee kokilliosan päällä ja sen tarkoitus on estää metallin reoksidaatiota, jolloin valulaadulle haitallisia yhdisteitä ei pääse muodostumaan sulan kanssa.

Valulaitteisto on suunniteltu niin, että kokilliosa saadaan irrotettua helposti muusta laitteistosta kiskoja pitkin. Tämä helpottaa kokillin valmistelua seuraavaa valua varten ja mahdollistaa kokilliosan vaihtamisen nopeasti. Erilaisille valuprofiileille on valmistettu omat kokilliosansa, joten samalla linjalla voidaan tuottaa useita erityyppisiä valanteita. Syöttöputkistot on rakennettu siten, että ne voidaan liittää jokaiseen kokilliosaan samasta kohtaa, jolloin veden jakautuminen tapahtuu kokilliosassa, valettavan kappaleen geometrian mukaan. Yhdessä kokilliosassa saattaa olla useita vierekkäisiä kokillipiippuja, joista kaikista valetaan samankokoista tuotetta.

Valutapahtumaa ohjataan kokillin vieressä olevasta ohjaamosta. Olennaisia asioita ohjaamisessa ovat sulan pinnankorkeuden säätö kokillissa, primääri- ja sekundäärivesien, sekä valunopeuden säätö. Lisäksi ohjaamoon saadaan tietoa laitteistoon syötettävien vesien lämpötiloista ja tilavuusvirtauksista. Valutapahtumaa tarkkaillaan kokillin alle sijoitetuilla kameroilla, joista on vedetty yhteys valukopin näyttöpäätteisiin. Sulan pinnankorkeutta tarkastellaan ohjaamosta käsin valulaatikon reunalla olevista ikkunoista.

Valutapahtumassa kokillipiiput tiivistetään lämmönkestävällä keraamisella tiivistenarulla ja mineraalivillalla kiinni ohjainosaan, johon kupari kiinnittyy jähmettyessään. Kun kiinnittyminen on tapahtunut, ohjainosaa lähdetään vetämään aloituksessa hitaalla nopeudella ja kiihdytetään kohti haluttua valunopeutta. Ohjainosa

vetää valukappaleen kokillin alla olevaan vesialtaaseen, jonne myös primääri- ja sekundäärivedet valuvat. Altaan toisesta päästä pumpataan jäähdytysvedet takaisin kiertoon. Vesiallas on rakennettu maan alle, joten valu pystytään suorittamaan maan tasosta, eikä korkeaa rakennusta tarvita. Valupituudet on määritetty siten, että yksi valu tuottaa noin kahdeksanmetristä aihiota. Kun valupituus saavutetaan, katkaistaan sulan syöttö ja annetaan valukappaleen yläosan jähmettyä. Jähmettymisen jälkeen aihiot vedetään pois kokillista ja nostetaan ylös altaasta rullille. Aihiot liikutetaan rullilla eteenpäin sahaukseen, jossa päädyt poistetaan ja tuote leikataan kahdeksi noin nelimetriseksi pätkäksi. Pätkät siirretään ulkovarastoon ja merkitään asianmukaisesti valunumerolla ja tarvittavilla tuotetiedoilla. Päädyt otetaan talteen ja panostetaan takaisin sulatusuuniin muun raaka-aineen kanssa, jolloin ne hyödynnetään seuraavissa valuissa. Sahauksen yhteydessä pölleistä leikataan näytesiivut, joiden avulla laaduntarkkailua toteutetaan.

Tässä diplomityössä tarkastellaan uutta kokillia, jolla valetaan 278 mm halkaisijaltaan olevaa pyöreää aihiota. Tämän tyyppisiä profiileita kutsutaan yleensä pölleiksi tai pötkyiksi. Kokilliosassa on kolme vierekkäistä kokillipiippua, joten yksi valu tuottaa aina kolme samanmittaista pölliä. Aikaisempaan 278 mm kokilliin verrattuna uudessa laitteessa primääri- ja sekundäärivesipiirit on erotettu toisistaan, joten niiden säädöillä ei ole enää vaikutusta toisiinsa. Tämän takia kokillipiipun vaipan sisällä kulkeva vesi liikkuu eri tavalla kuin vanhassa kokillissa. Uuteen kokilliin on myös asennettu enemmän lämpöantureita, jotta sisään menevää ja ulos tulevaa vettä voidaan tarkkailla paremmin.

8 Tutkimusmenetelmät

8.1 Mallien tarkastelu ja validointi

Tietokonemallinnuksen avulla on tarkoituksena optimoida valuprosessia siten, että kuorenkasvu saataisiin mahdollisimman tasaiseksi primääri- ja sekundäärijäähdytysten välillä. Lisäksi parametrien muutosten aiheuttaman vaikutuksen suuruutta on helpompi arvioida mallien avulla, jolloin koevaluojen määrää saadaan vähennettyä. Tämä myös helpottaa eri raja-arvojen asettamista parametreille ja vähentää riskien ottamista koevaluissa. Mallien avulla saadaan parempaa tietoa siitä, mitä valun eri vaiheissa tapahtuu ja mitkä tekijät vaikuttavat raitarakenteen sijaintiin. Olennaisia tarkastelukohteita malleissa ovat kuorenpaksuuden kehitys ja valanteen lämpötilat pinnasta aina pöllin keskukseen. Mallinnusohjelma laskee myös lämpötilat kokillin kuparimuotin seinämälle, jolloin jäähdytystehon toimivuutta pystytään arvioimaan ja toteamaan, että kokilli ei kuumene liikaa käytössä.

Mallinnusohjelmalla luotiin yhdistettyjä kuvaajia, joista voitiin arvioida kuoren paksuuden muutosta eri parametriarvoilla. Malli olettaa jäähdytymisen primäärialueella tasaiseksi joka suunnalta pöllin ympäriltä eikä kuumia kohtia tai laitteiston geometriasta johtuvia epätasaisuuksia oteta huomioon. Tämän takia saadut kuvaajat ovat arvioita siitä, miten oikealla tavalla toimivan kokillin saisi optimoitua. Primääri-vesien virtausmäärää ei voida parametrisoida, vaan ohjelma olettaa veden vaihtuvan niin nopeasti, että primäärijäähdytyksen kylmän puolen lämpötila pysyy muuttumattomana koko valun ajan. Mallinnetuissa kuvaajissa tarkasteltuja parametreja ovat siis valunopeus, kokillin primäärialueen pituus sekä sekundääri-vesien määrä. Primäärialueen tehokkuutta voidaan karkeasti arvioida säätämällä primäärialueen lämmönsiirtokertoimien arvoja mallinnusohjelmassa. Yhteen kaavioon on aina piirretty useampi kuvaaja tasaisilla parametriväleillä, jotta saadaan parempi kuva parametrien vaikutuksesta.

Mallien validointi OFC-linjalla on varsin haastavaa suljetun valulaitteiston takia, mutta oikeellisuutta voidaan arvioida piirtämällä sulakartio raerakenteen mukaisesti valetun

näytekappaleen sivuprofiiliin ja sovittamalla mallinnusohjelman raja-arvot vastaamaan kyseistä kuoren paksuutta. Sulakartio saadaan esille valun loppupäästä lisäämällä esimerkiksi pieni määrä fosforia sulaan. Fosforilla seostunut alue erottuu selkeästi muusta materiaalista. Tässä työssä tietokonemalli validoitiin säätämällä parametrit ja lämmönsiirtokertoimet primäärialueelle vanhalla kokillilla valetun kappaleen pystysuuntaisen leikkauksen avulla. Valun aikana kuoren paksuuden mittauksia on lähes mahdotonta tehdä, sillä valulaatikon sisälle ei pääse helposti käsiksi pilaamatta hapettomia olosuhteita. Tämänlaisten kokeiden suorittaminen tarvitsisi erikoisvälineistöä ja automatiikkaa, jonka asentaminen vaatisi suuria muutoksia valulaitteiston rakenteeseen. Tämän työn aikataululla näiden muutosten tekeminen ei ole järkevää.

8.2 Näytteiden valmistus ja tarkastelu

8.2.1 Makroskooppinen tarkastelu

Tärkeimpänä osana tässä työssä on valuista saatujen näytteiden makroskooppinen tarkastelu. Jokaisesta koevalusta otettiin poikkisuuntaiset näytesivut ja yksi pidempi 700 mm pätäkä, joka halkaistiin keskiakselin suuntaisesti pystysuuntaisen poikkileikkauksen saamiseksi. Poikkisuuntaisten näytteiden määrä vaihteli koevalujen määrän mukaan, mutta pystysuuntaisia leikkauksia otettiin vain yksi valupäivää kohden valusta, jossa oli suurin parametrien muutos alkutasoon nähden. Näiden näytteiden avulla arvioitiin parametrien vaikutusta ja pääteltiin mihin suuntaan niitä tulisi säätää seuraavissa valuissa. Myös vanhalla kokillimallilla tuotettiin makroskooppiset näytteet vertailua varten.

Valuista saatujen poikki- ja pystyleikkausten pinnanlaatu oli sahauksen ja koneistuksen jälkeen riittävä, joten erillistä hiomista ei tarvittu näytteiden valmistuksessa makroskooppista tarkastelua varten. Näytteiden pinta syövytettiin n. 20 % typpihapolla 20–30 min ajan, raerakenteen ja raitarakenteiden esille saamiseksi. Poikkileikkaukset käsiteltiin hapolla suoraan sahauksen jälkeen. Pystyleikkaukset lähetettiin koneistukseen, jossa keskialue ensin sahattiin karkeasti n. 3 cm paksuiseksi levyksi.

Tämän jälkeen levy jysyttiin mahdollisimman tasaisesti keskiakseliin asti. Jysyitty pinta syövytettiin typpihapolla, jolloin rae- ja raitarakenteet saatiin selkeästi näkyviin. Tummuneiden näytteiden pintaa puhdistettiin ennen kuvien ottamista laimealla sitruunahapolla ja isopropanoliliuoksella. Valmistettuja näytteitä tarkasteltiin silmämääräisesti. Olennaisimpia asioita olivat rakeiden muoto, koko ja kasvukulma, sekä raitarakenteen määrä ja sijainti. Tavoitteena on saada mahdollisimman hienojakoinen raerakenne, joka olisi aksiaalisesti tasalaatuinen. Epätasaisesta ja liian hitaasta jäähtymisestä aiheutuvia sulkamaisia, pitkiä rakeita yritetään välttää, sillä ne aiheuttavat paikallisia heikkoja kohtia valukappaleeseen. Myös vinoon tai yhteen kasvaneita rakeita yritetään välttää, sillä ne ovat merkki epätasaisesta jäähtymisestä. Raitarakennetta tarkastellaan silmämääräisesti. Optimaalisessa tilanteessa siitä päästään kokonaan eroon. On myös tärkeää yrittää selvittää mihin suuntaan valuparametrien muutokset siirtävät raitarakennetta.

8.2.2 Mikroskooppinen tarkastelu

Poikki- ja pystyleikkauksista lähetettiin näytepalat raitarakenteen kohdalta Japaniin Mitsubishiin laboratorioon, jotta saataisiin paremmin selville mistä raitarakenne koostuu. Näytteille tehtiin GDMS mittaus (Glow Discharge Mass Spectrometry) koostumuksen määrittämiseksi. Happipitoisuutta mitattiin Infrapunaspektroskopialla ja vetypitoisuus kaasukromatografialla. Tarkempi koostumuksen mittaus suotaumien löytämiseksi suoritettiin EPMA kartoituksella (Electron Probe Microanalyser), jolla pystytään havaitsemaan mikrometriluokan muutoksia rakenteessa. Lisäksi rakeiden kasvusuunta tarkistettiin, jotta voitaisi todeta, onko raitarakenteen kohdalla tapahtunut jonkin asteista atomitasojen liukumista tai uudelleensulamista. Rakeiden kasvusuuntaa tarkasteltiin EBSD (Electron Backscatter Diffraction) mittauksilla. Pinnan rakennetta tutkittiin tarkemmin optisella mikroskoopilla.

8.3 Virtaustutkimukset

Ensimmäisten valujen jälkeen huomattiin, että tutkimuslaitteiston kokillipiippujen välillä on merkittäviä eroja jäähdytystehossa. Kokillin piirustusten ja saatujen havaintojen perusteella todettiin, että veden virtausta laitteiston sisällä on tarkasteltava. Tällä tavoin voidaan ratkaista jäähdytyksen epätasaisuuteen vaikuttavat tekijät, jotka ovat riippuvaisia veden virtauksesta. Tasainen virtaus primäärijäähdytyksessä on yksi olennaisimmista asioista tasalaatuisen tuotteen valamisessa. Virtauksen tulisi olla myös tarpeeksi suuri, jottei paikallisia kuumia kohtia tai kaasukuplia pääse syntymään jäähdytysjärjestelmän kylmälle puolelle.

Vesi syötetään primäärijäähdytyspuolelle yhdestä putkesta, joka jakautuu kokillipiippujen välille epäsymmetrisesti. Kyseinen rakenne saattaa aiheuttaa eroja kolmen kokillipiipun välille. Tätä eroa tarkasteltiin yksinkertaisella kokeella, jossa mitattiin sisään menevän veden tilavuusvirtausta ja vertaamalla primääripuolen ulostuloputkista tulevia veden tilavuusvirtauksia keskenään. Vedensyöttöjärjestelmään asennettiin kokeita varten virtausmittari. Koe suoritettiin kylmäkokeena ripustamalla kokilli nosturiin ja asettamalla sen alle kolme tilavuudeltaan noin 110 litraista tynnyriä, joihin vesi ohjautuu jokaisesta kokillipiipusta. Testejä suoritettiin kolme kappaletta eri virtausnopeuksilla. Sekuntikellolla mitattiin aikaa vedensyötön käynnistämisestä ensimmäisen tynnyrin täyttymiseen asti, jolloin syöttö myös katkaistiin. Veden pinnan korkeus mitattiin jokaisesta tynnyristä, jolloin voitiin laskea karkea arvio ulostulevien vesien määrästä ja arvioida kokillipiippujen välisiä eroja.

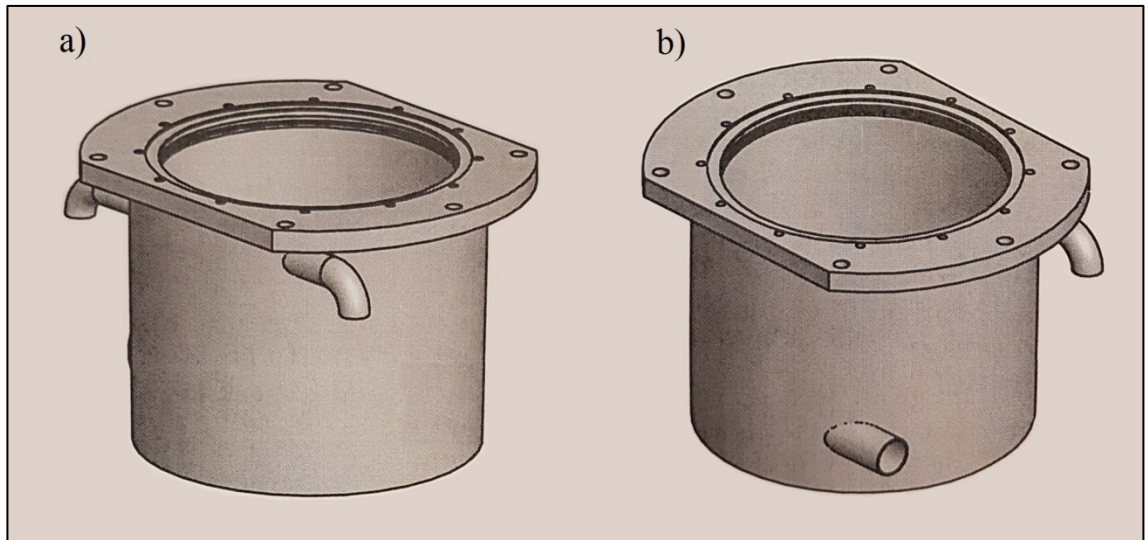
Kokillin primääripuolen epäsymmetrisen muodon takia oli olennaista tarkastella veden virtauksen reittiä jäähdytysvaipan sisäpuolella. Tätä varten kuparisten kokillipiippujen tilalle asennettiin ja tiivistettiin pleksiputket, kuvan 11 mukaisesti. Primääripuolen syöttöputken alkuosaan kiinnitettiin suutin, jonka kautta virtaavaan veteen syötettiin paineilmaa ilmakuplien aikaansaamiseksi. Ilmakuplien avulla veden reitti saatiin näkymään selkeästi. Virtauksen liikettä tarkasteltiin silmämääräisesti eri syöttömäärillä ja videoitiin tavallisella nopeudella ja 8-kertaisella hidastuksella, mahdollisten pyörteiden tai pakkautumien havaitsemiseksi. Myös ulostuloputkien osittaisen

tukkimisen vaikutusta virtaukseen kokeiltiin, sulkemalla vuorotellen toisen puolen ulostuloputket venttiileillä. Koe suoritettiin ensin kylmäpenkissä ja myöhemmin kiinnitettynä valulaitteistoon, jolloin syöttömäärä ja paine vastaavat paremmin todellista tilannetta.

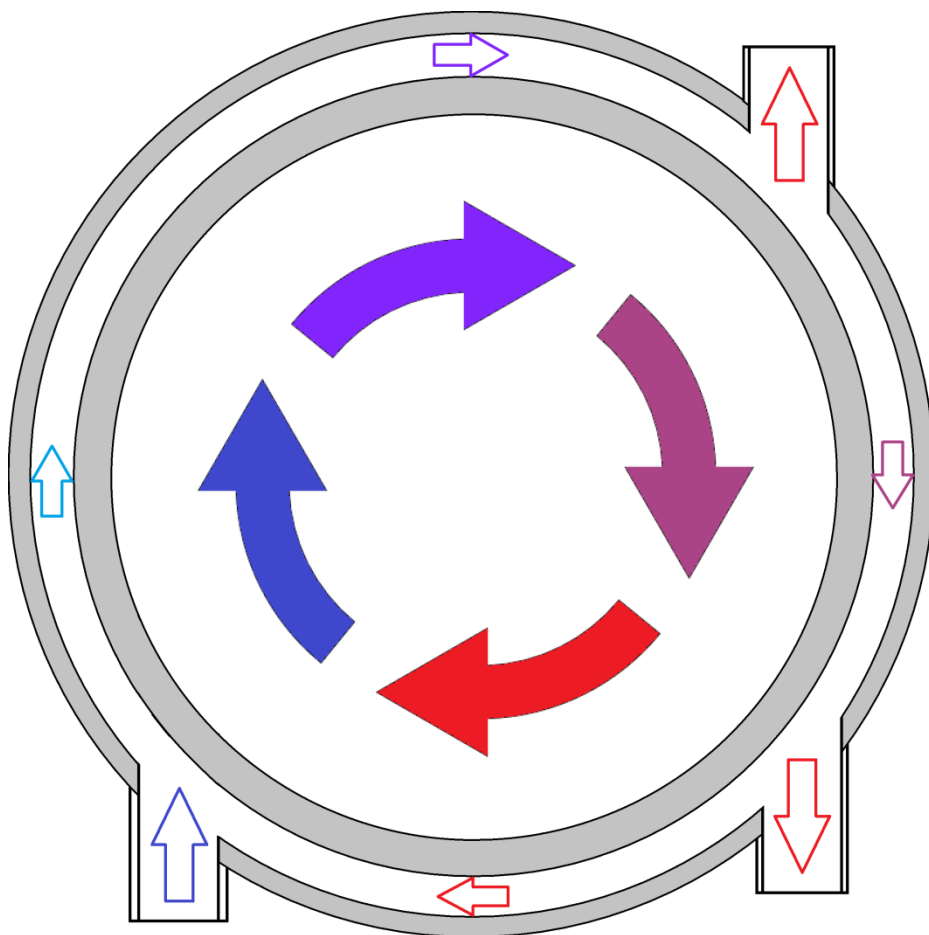


Kuva 11: Kokilliin asennetut pleksi-putket virtaukset tarkastelua varten

Käytännön kokeiden lisäksi virtausta kokillin sisäpuolella mallinnettiin Solidworksin kolmiulotteisella virtaussimulaatio-ohjelmalla. Kokilli rakennettiin ja koottiin ohjelmaan yksityiskohtaisesti oikeassa mittasuhteessa. Tärkein osa tietokonemallinnuksessa oli tarkastella veden virtausreittiä ja virtausnopeutta kokillin vaipan eri osissa. Mallin avulla saatiin huomattavasti yksityiskohtaisempaa tietoa virtauksesta, kylmäpenkissä tehtyihin kokeisiin verrattuna. Kylmäpenkkikokeiden ja tietokoneella tehdyn virtausmallin erot olivat pienet ja veden virtauksen reitit vastasivat toisiaan, joten mallia voidaan pitää luotettavana. Tietokonemallissa ei kuitenkaan oteta huomioon veden lämpötilan muutoksesta johtuvia ilmiöitä, joita ilmenee valun aikana. Tämän takia tietokonemallin tulokset ovat vain karkeasti suuntaa-antavia. Kuvassa 12 a) näkyy poistoputket yläosassa ja b) sisäänottoputki kokillin alaosassa. Kuvassa 13 on leikkaus primäärijäähdytyspiiristä, jossa veden liike on merkitty vaipan sisäpuolelle pienemmillä nuolilla. Sisemmät nuolet kertovat vain veden kiertosuunnan.



Kuva 12: Kolmiulotteinen malli primäärijäähdytyspiiristä, suunnista a) ja b)

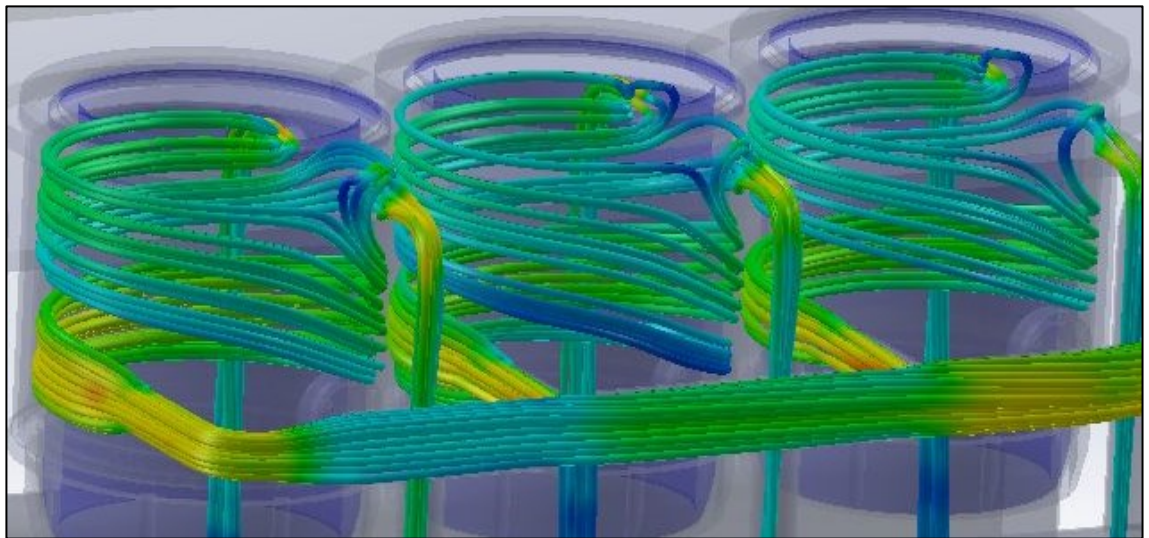


Kuva 13: Primäärijäähdytyspiiri ylhäältä päin kuvattuna

9 Valutapahtuman simulointi

9.1 Virtauskokeet ja –mallinnukset

Kylmäpenkissä tehdyillä virtauskokeilla saatujen tulosten perusteella veden liike kokillin primääripuolen vaipan sisällä ei ole täysin optimaalista. Sisäänottoputken ja poistoputkien sijainnit luovat tilanteen, jossa kokillin alaosaan jää alue, jonka läpi vesi virtaa hitaammin kuin muualla vaipan sisällä, kuten kuvassa 14 näkyy. Tämän lisäksi toisen poistoputken viereen muodostuu merkittävä pyörre, joka tekee jäähdytyksestä epätasaisen. Tietokonemallinnuksella saadut tulokset tukevat kylmäpenkissä saatuja tuloksia epätasaisuudesta. Epätasainen jäähdytys primääripuolella vaikuttaa CTEMP3D ohjelmiston luotettavuuteen tarkasteltaessa kuparin jäähdytysmallia. Kuoren paksuus ei välttämättä vastaa CTEMP3D mallilla saatuja tuloksia, sillä malli olettaa jäähdytyksen tasaiseksi ympäri primäärialuetta. Virtaustutkimusten perusteella todettiin, että veden virtausnopeutta kokillin primääripuolella tulisi lisätä merkittävästi.

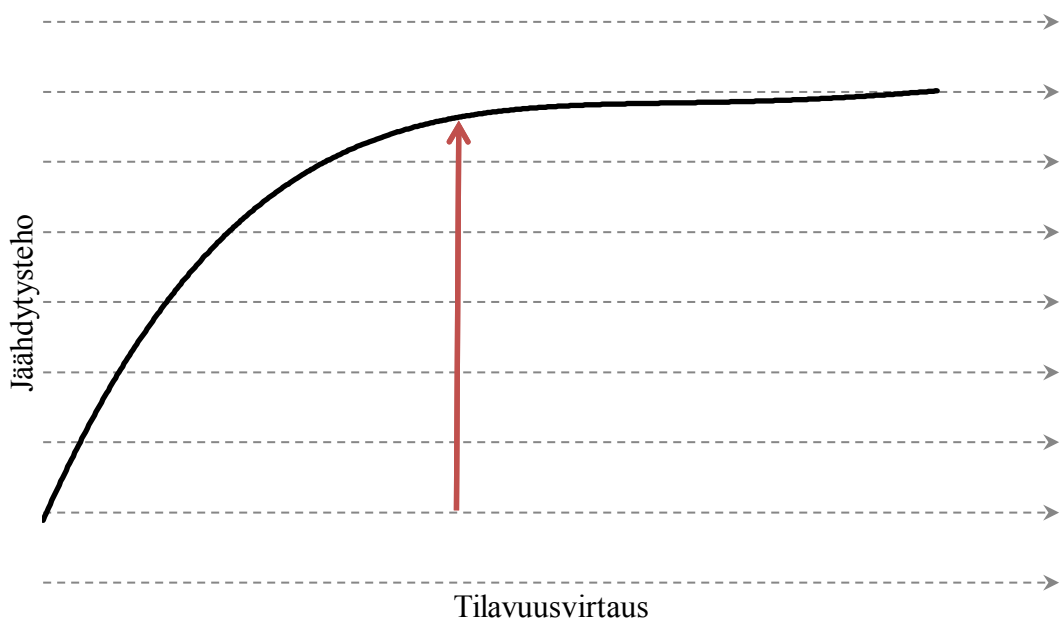


Kuva 14: Veden virtausliike ja nopeus kokillin primäärivaipan sisällä

Virtausmallinnusohjelmalla kokeiltiin useita erilaisia ratkaisuja veden virtauksen tasoittamiseksi, esimerkiksi muuttamalla syöttö- ja poistoputkien sijaintia tai lisäämällä erilaisia ohjainkappaleita tai kierteitä vaipan sisäpinnalle. Toteutettavan kokoisilla muutoksilla mallinnuksissa ei saatu aikaan merkittävää vaikutusta virtauksen

tasaisuuteen. Virtauksen tehostaminen vaatisi miltei kokonaan uuden kokillin rakentamista. Testien avulla arvioitiin, että jäähdytyssysteemin geometriaan sekä syöttö- ja poistoputkien sijaintiin olisi jatkossa kiinnitettävä enemmän huomiota, kun uusia kokilleja suunnitellaan. Parhaimmassa tapauksessa jäähdytysvesi kulkisi tasaisena rintamana jäähdytysalueen ylitse, valusuuntaa vastakkaiseen suuntaan.

Yleisen oletuksen mukaan veden virtausnopeus on yhteydessä jäähtymistehoon kuvan 15 mukaisesti. Syötettävän veden tilavuusvirtauksen määrän nostamisella ei ole enää suurta vaikutusta, kun tarpeeksi suuri virtausnopeus saavutetaan. Tällöin veden virtaus ei enää ole jäähtymistä ohjaava tekijä, ja kokillin jäähdytysmuotin läpi kulkeva lämpövuoto riippuu pääosin jäähdytyssysteemin rakennemateriaalien ominaisuuksista ja lämmönsiirtokyvystä. Liian alhaisilla virtausnopeuksilla virtauksen ilmiöt aiheuttavat epätasaisuuksia ja vaikuttavat jäähtymiseen. Optimaalisessa tilanteessa virtauksen vaikutus jäähdytyksen tehoon voidaan poistaa lähes kokonaan. Kuvassa 15 punaisen nuolen yläpuolella olevalla alueella tilavuusvirtauksen nostaminen ei enää vaikuta jäähdytystehoon merkittävästi ja alapuolella jäähdytysteho voi vaihdella merkittävästi jo pienillä virtauksen epätasaisuuksilla, jolloin epävarmuustekijöiden määrä valutapahtumassa kasvaa.



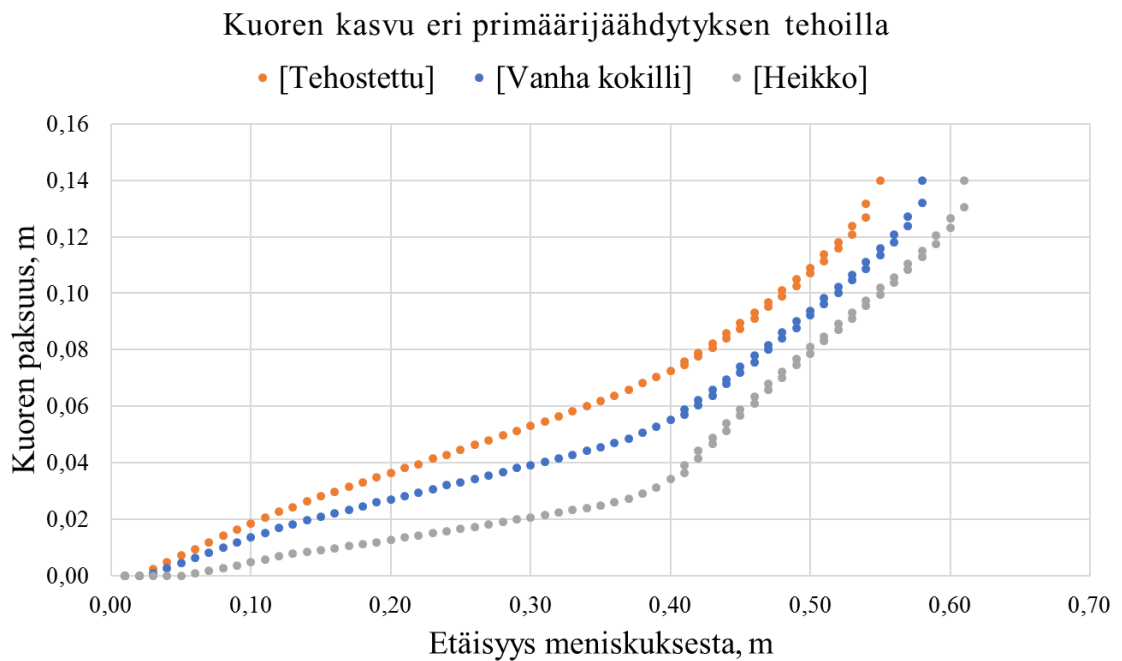
Kuva 15: Tilavuusvirtauksen vaikutus jäähdytystehoon kokillin primääripuolella

9.2 Parametrisointi

Ensimmäinen asia parametrisoinnissa on interdendriittisen jähmettymismallin luominen CAS-3 ohjelmalla käyttämällä hyväksi valuista saatua koostumusta hapettomalle kuparille. Hapeton kupari on lähes täysin puhdasta, joten varsinaisia seosaineita ei ole ja ylimääräiset alkuaineet ovat epäpuhtauksia. Tämän takia niiden vaikutus oletettiin pieneksi ja materiaalidata luotiin binäärisenä seoksena, jossa seosaineeksi valittiin solidus- ja likviduslämpötiloihin eniten vaikuttava epäpuhtaus. CAS-3 on pääosin suunniteltu binääristen kupariseosten tarkasteluun ja useamman seosaineen syöttäminen laskelmiin liian pieninä pitoisuuksina johtaa ohjelman toimimattomuuteen. Yhden seosaineen valitseminen ei muuta solidus- ja likviduslämpötilojen väliä merkittävästi, mutta pieni eroavaisuus mahdollistaa datan ongelmattoman käytön TEMPSIMU ja CTEMP-3D ohjelmissa, jolloin algoritmit toimivat varmasti virheettömästi. Esimerkiksi päällekkäisyyttä tai nollalla jakamista ei vahingossa pääse tapahtumaan.

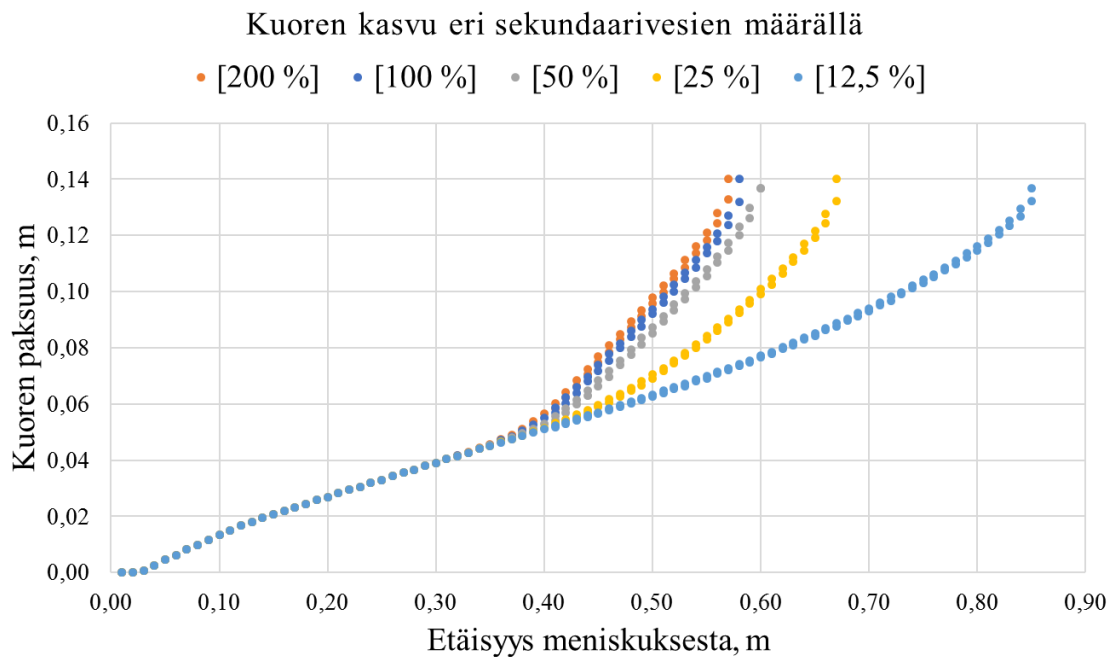
Valujen aikana primäärijäähdytyksen sisäänmenoveden ja ulostuloveden lämpötiloja tarkasteltiin jäähdytystehon arvioimiseksi. Suurilla tilavuusvirtauksilla veden lämpötilan muutos on suhteellisesti pienempi kuin pienillä tilavuusvirtauksilla. Veden virtaukseen vaikuttavat tekijät eivät enää vaikuta lämmönsiirron tehokkuuteen, kun saavutetaan tarpeeksi suuri virtausnopeus, jolloin vain kokilliputken seinämän lämmönsiirtokyky rajoittaa jäähdytystä. Täysin optimaalisessa tilassa jäähdytysveden lämpötilassa ei tapahdu suurta muutosta, ja kylmän puolen lämpötila pysyy stabiilina. Kylmän puolen stabiilius on yksi niistä oletuksista, joita CTEMP3D ohjelmisto asettaa mallinnuksen pohjaksi primääripuolella.

Mallinnuksissa tärkeimmiksi tarkastelukohteiksi on valittu primääripuolen jäähdytysteho, sekundäärivesien jäähdytysteho ja valunopeus. Tämän lisäksi erillisellä mallilla on tarkasteltu kokillin pituuden vaikutusta mahdollisimman tasaisen jäähdytymisen saavuttamiseksi. Mallien selkeyttämiseksi, näiden parametrien vaikutukset esitellään erikseen kuvissa 16–19. Optimaalinen jäähdytysteho saavutetaan löytämällä kuvaajien avulla yhdistelmä sopivia parametreja.



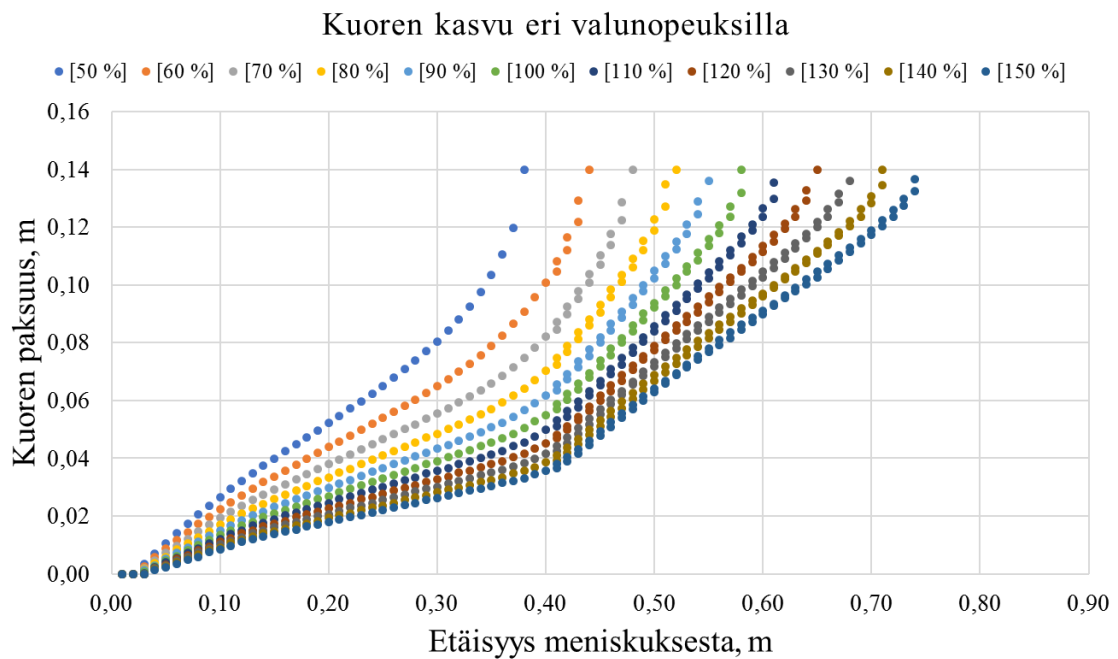
Kuva 16: valettavan kappaleen kuoren kasvu primäärijäähdytyksen eri tehokkuuksilla

Primäärialueen jäähdytys on ratkaisevassa osassa onnistunutta valua. Suurin osa lämmönsiirtoon vaikuttavista ilmiöistä tapahtuu primäärijäähdytyksen aikana. Kuvasta 16 nähdään, että heikolla primäärijäähdytyksellä jähmettyvä kuori ei ehdi saavuttaa toivottua paksuutta ennen sekundäärialueetta. Uuden kokillin primääripuolen jäähdytystä voitaisiin virtaustutkimusten perusteella tehostaa entisestään, jolloin sekundäärialueelle siirtyminen ei aiheuttaisi liian suurta muutosta kuorenkasvun nopeudessa. Uuden kokillin primääripiiriin syötettävä vesimäärä saadaan nostettua maksimissaan 80 % tasolle vanhaan kokilliin verrattuna. Kuvan 16 perusteella ja virtaustutkimusten mukaan voidaan todeta, että uuden kokillin primäärijäähdytystä olisi olennaista tehostaa, jotta laitteiston säätömahdollisuuksia voitaisiin parantaa. Liian heikko primäärialueen jäähdytysteho toimii rajoittavana tekijänä optimaalisten valuparametrien löytämisessä.



Kuva 17: valettavan kappaleen kuoren kasvu eri sekundäärivesien määrällä,
perustaso [100 %]

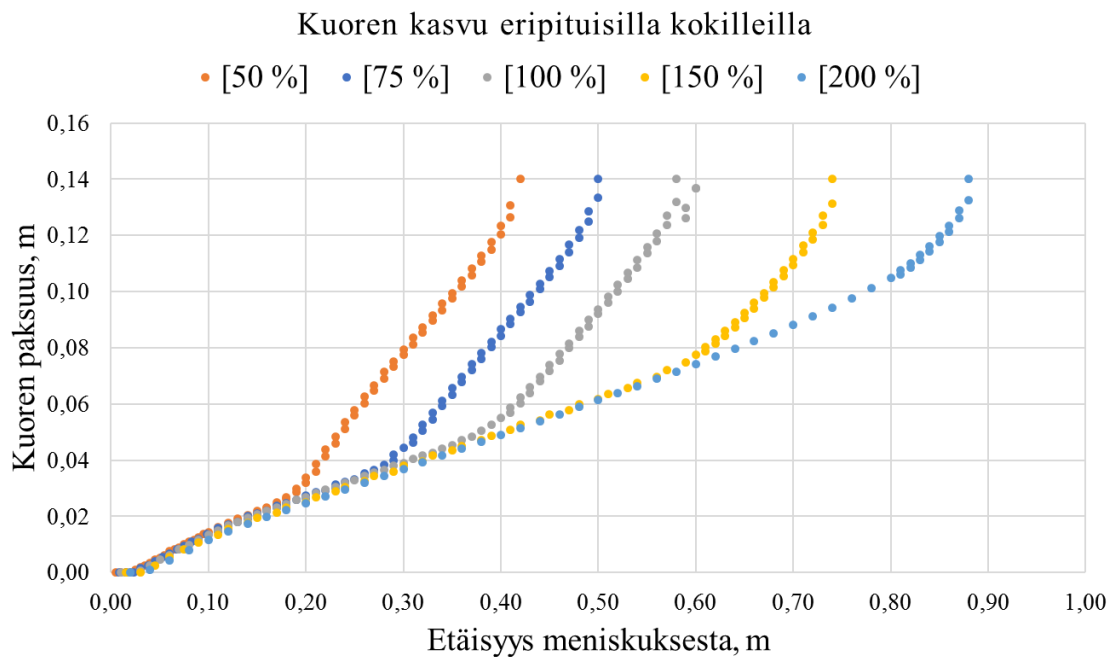
Sekundäärivesien määrä on tärkeässä osassa tasaisen kuorenkasvun saavuttamisessa. Kuvassa 17 huomataan, että sekundääriveden lisäämisellä ei ole enää merkittävää vaikutusta jäähdytystehoon ja sitä kautta kuorenkasvuun, tällä hetkellä käytössä olevassa laitteistossa. Jopa kaksinkertaisen vesimäärän käyttö ei enää tehosta jäähdytystä. Kuvasta 17 nähdään, ettei vesimäärän puolittaminen heikennä jäähdytyksen tehoa merkittävästi. Vasta neljäsosalla alkuperäisestä vesimäärästä saataisiin mahdollisesti selkeää vaikutusta kuoren kasvunopeuteen. Pienen vesimäärän käyttö sekundäärijäähdytyksessä vaatisi tehokkaan ja toimivan primäärijäähdytyksen, jolloin kokillista ulos tuleva lämpömassa olisi mahdollisimman pieni, eikä uudelleensulamista pääsisi tapahtumaan. Sekundäärivesien määrän vähentäminen on mahdollisesti yksi niistä keinoista, jolla voisi tasoittaa kuorenkasvun etenemistä sekundääri- ja primäärijäähdytysten välillä. Yhdistämällä primäärijäähdytyksen tehostaminen ja sekundäärijäähdytyksen heikentäminen, voitaisiin löytää sopiva gradientti tasaiselle kuorenkasvulle.



Kuva 18: valettavan pöllin kuoren kasvu eri valunopeuksilla, perustaso [100 %]

Kuten kuvasta 18 voidaan tulkita, perustasoa hitaammalla valunopeudella voidaan tasoittaa kuorenkasvua primääri- ja sekundäärijäähdytyksen välillä. Valunopeudella on kuitenkin valimon tuottavuuden kannalta merkittävä asema jatkuvavaluissa, sillä liian hidas valunopeus vähentää päivittäistä tuotantokapasiteettia. Matalampi valunopeus myös heikentää jäähdytysmuotin ja valettavan kappaleen pinnan kontaktia, haitaten rakeenkasvun etenemistä. Tarpeeksi alhaisilla nopeuksilla rakeiden kasvusuunnat voivat vaihdella merkittävästi, mikä heikentää tuotteen laatua. Liian korkea valunopeus sen sijaan lisää läpivalujen riskiä, kun kuorenkasvu ei ehdi edetä tarpeeksi pitkälle ennen sekundäärialueelle siirtymistä. Korkea valunopeus lisää sekundäärijäähdytyksen tarvetta ja on kuorenkasvun tasoittamisen kannalta epäedullista.

Primääri- ja sekundäärijäähdytysten välinen siirtymä on havaittavissa perustason kuvaajassa selkeänä kuoren kasvunopeuden muutoksena. Primäärijäähdytystä tehostamalla ja sekundäärivesien määrää vähentämällä kuoren kasvunopeutta voitaisiin tasoittaa. Tämän lisäksi valunopeutta vähentämällä kuorenkasvua saisi optimoitua vielä pidemmälle.



Kuva 19: Pöllin kuoren kasvu eripituisilla kokilleilla, perustaso [100 %]

Kokillin pituudella voidaan vaikuttaa primäärialueen jäähdytykseen. Kuvan 19 mukaan lyhyemmällä kokillilla suurin osa kuorenkasvusta saadaan tasoitettua sekundaarijäähdytyksen puolelle. Tämä kuitenkin tarkoittaa sitä, että pöllin kuorenpaksuus olisi kokillista ulos tullessaan liian pieni, jolloin valukappaleen epämuodostuminen on mahdollista ja läpivalujen riski kasvaa. Teoreettisesti ajateltuna pidemmillä kokillin pituuksilla kuorenkasvu saadaan tapahtumaan kokonaan kokillin sisällä, jolloin sekundaarijäähdytyksen osuus jää vähäiseksi. Todellisuudessa esimerkiksi ilmaraon syntyminen vaikeuttaa lämmönsiirtoa merkittävästi jo varsin varhaisessa vaiheessa. Tämän takia kuorenkasvu ei etene yhtä ideaalisesti kuin kuvaajasta on tarkasteltavissa. Pitkän kokillin käyttäminen taas lisää pöllin jumittumisen riskiä, jolloin laitteistoon voi kohdistua ylimääräisiä jännityksiä valun aikana. Laitteistoa suunniteltaessa on olennaista löytää oikea kokillin pituus, jolla valettava kappale saataisiin sekundaarialueelle mahdollisimman nopeasti. Kuoren paksuuden tulisi siirtymähetkellä oltava tarpeeksi suuri, pitämään valettava kappale kasassa, estäen liikkeestä ja metallostaattisesta paineesta johtuvaa muovautumista. Tällä hetkellä käytössä oleva kokillin pituus on varsin optimaalinen 278 mm pölleille.

10 Tulokset ja johtopäätökset

10.1 Näytteiden arviointi ja analysointi

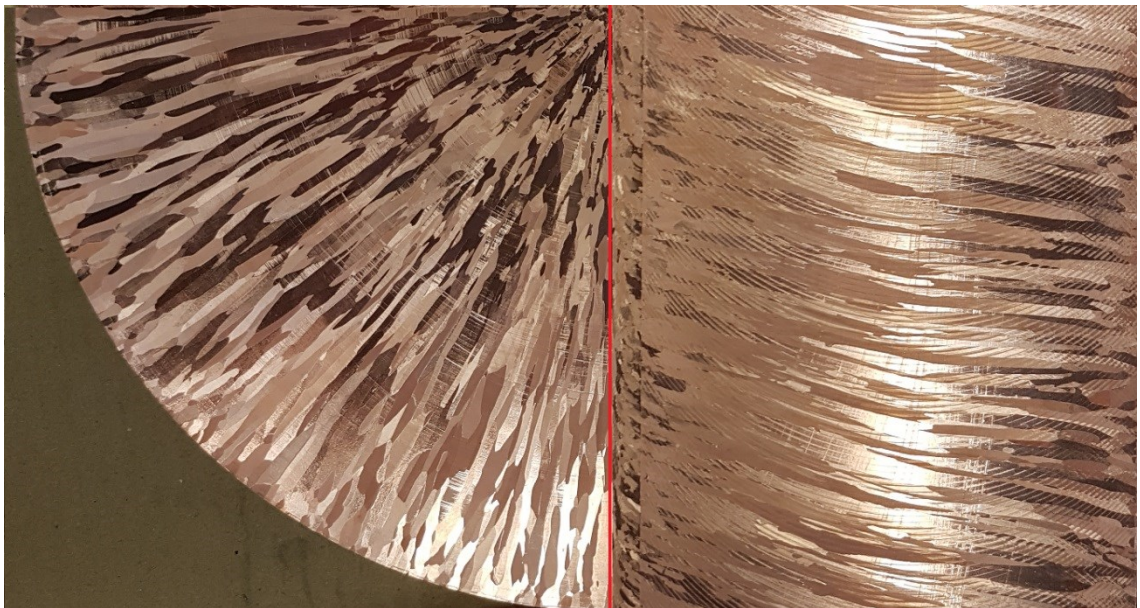
Vertailukappaleena raerakenteen ja valulaadun parantamiselle toimii vanhalla kokillimallilla tuotetusta valusta otetut sivuprofiili ja poikkileikkaus. Lisäksi uuden kokillin sisäänajossa tehdystä ensimmäisestä koevalusta valmistettiin samanlaiset sivuprofiilit ja poikkileikkausnäytteet. Näiden perusteella lähdettiin arvioimaan valujen onnistuneisuutta. Tärkeänä tekijänä uusien valuparametrien valinnassa toimi myös valutapahtumassa huomattut ilmiöt, kuten kuumien kohtien syntyminen valanteen eri puolille, jotka näkyvät mustuvana tai hehkuvana pintana. Useassa valussa epätasainen primäärijäähdytys aiheutti tuotantoon vaikuttavia ongelmia, jolloin säätöjen kanssa täytyi noudattaa varovaisuutta. Erityisesti sekundäärivesien määriä jouduttiin lisäämään turvallisen valutapahtuman aikaansaamiseksi, jotta läpivaluilla ja liialliselta valukappaleen vääristymiseltä vältyttiin. Kuvassa 20 on poikki- ja pystyleikkaukset vanhalla kokillilla valetusta näytekappaleesta. Raitarakenne on selkeästi havaittavissa.



Kuva 20: Poikkileikkaus (vasen puoli) ja pystysuuntainen leikkaus (oikea puoli) vanhan kokillin parametreilla

10.1.1 Primääriveden vähentäminen

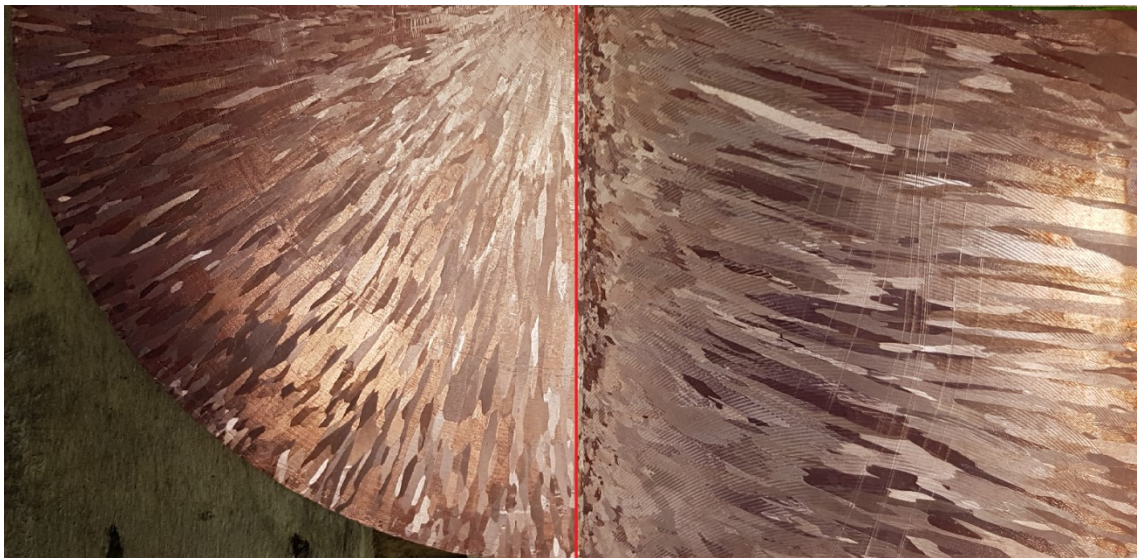
Ensimmäiset varsinaiset koevalut suoritettiin Luvatan henkilöstön määrittämällä parametreilla, jolloin primääriveden syöttömäärää vähennettiin portaittain. Suurin primääriveden määrä oli n. 30 % ja pienin n. 20 % vanhan kokillin vesimäärästä. Koevaluja suoritettiin kuusi kappaletta. Huomattiin että pienemmillä syöttömäärillä kuumia kohtia syntyi satunnaisesti valukappaleisin, jolloin tuotteesta tuli paikoittain käyrää. Primäärivesien lämpötilat nousivat valujen aikana merkittävästi. Lämpötilan muutos oli pienimmillään 8 °C ja korkeimmillaan jopa 18 °C. Näin suuret lämpötilanmuutokset jäähdytysvesissä aiheuttavat epätasaisuuksia jäähdytystehoon ja lisäävät ylikuumenemisen riskiä. Valuista saatujen näytteiden perusteella rakeiden muoto ja kasvusuunta pysyivät varsin tasalaatuisina eikä vanhaan kokilliin verrattuna merkittävää eroa ollut havaittavissa, kuten kuvasta 21 näkee.



Kuva 21: Poikkileikkaus (Vasen) ja pystysuuntainen leikkaus (oikea) uuden kokillin parametreilla, n. 20% primäärivesillä vanhaan kokilliin verrattuna

10.1.2 Primääriveden lisääminen

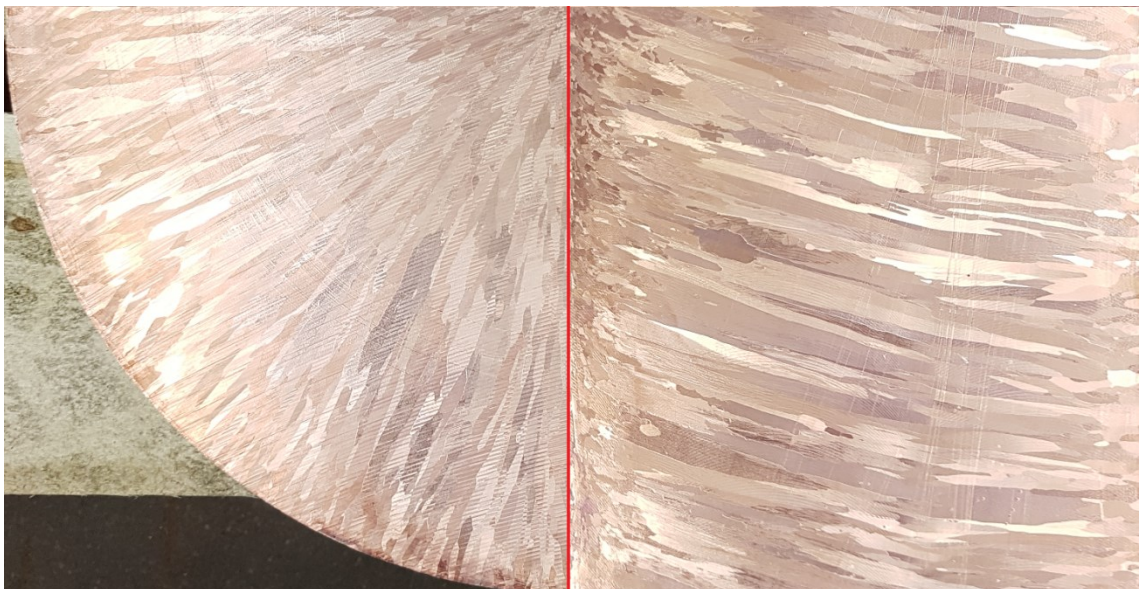
Toiset koevalut suoritettiin lisäämällä primääriveden määrää portaittain ja pitämällä muut parametrit vakiona. Valuja tehtiin kolme kappaletta. Oletuksena oli, että primääriveden syöttö ei jakaudu putkistossa tasaisesti kolmen kokillipiipun välille. Tätä eroa yritettiin minimoida syöttämällä mahdollisimman paljon vettä primääripiiriin. Uuden kokillin jäähdytysratkaisun ansiosta laitteistosta todettiin yksittäisen syöttöputken maksimisyöttömäärän olevan vain n. 36 % vanhan kokillin primääriveden syöttömäärästä. Veden syöttöä rajoittaa pumpun teho sekä kokillin rakenne. Kaikissa kolmessa valussa huomattiin, että keskimmäisen kokillipiipun jäähdytys ei toiminut tasaisesti. Keskimmäiseen pölliin muodostui kuumempi kohta aina samalle reunalle, mutta sen alkukohta vaihteli valujen välillä. Primäärivesien lämpötilojen muutos valun aikana oli pienimmillään n. 7 °C ja korkeimmillaan n. 13 °C. Keskimmäisen kokillipiipun sekundäärijäähdytyksen määrää jouduttiin lisäämään, jottei läpivaluja tapahtuisi. Tässä valussa vain keskimmäisistä, viallisista valukappaleista, otettiin näytesiivut ja pätkä sivuprofiilia varten. Näytteistä havaittiin, että rakeiden muoto ja kasvusuunta eivät eronneet merkittävästi aikaisemmista valuista, mutta jäähtyminen oli edennyt epätasaisesti eri puolilta kokillia. Näytteistä mitattu jäähtymisrakenteen keskipiste ei sijainnut valukappaleen keskellä. Kuvan 22 näyte on otettu maksimivesillä.



Kuva 22: Poikkileikkaus (Vasen) ja pystysuuntainen leikkaus (oikea) maksimi primääriveden määrällä

10.1.3 Valunopeuden lisääminen

Valunopeuden lisäämisellä yritettiin parantaa kokillipiipun ja valukappaleen pintojen välistä kontaktia, tasaisemman jäähtymisen saavuttamiseksi. Koevaluja suoritettiin yksi kappale, jossa valunopeutta nostettiin n. 10 % alkuperäisestä arvosta. Primäärivesi pidettiin maksimissa ja sekundäärivesien määrää nostettiin edellisiin valuihin verrattuna n. 17 % reunimmaisissa kokillipiipuissa. Edellisten koevalujen epätasaisen mustumisen perusteella keskimmäisen kokillipiipun jäähdytystä nostettiin n. 33 % riskien vähentämiseksi ja estämään mahdollista läpivalua. Valussa ei havaittu tapahtuvan mustumisia tai kuumien kohtien syntymistä. Koevalun jälkeen tuotantoa jatkettiin samoilla parametreilla onnistuneesti kahden valun ajan. Tämän jälkeen keskimmäinen kokillipiippu syötti jälleen viallista tuotetta kuumen kohdan syntyessä samaan kohtaan kuin aikaisemmissakin valuissa. Kaikista kolmesta valukappaleesta otettiin näytesiivut ja kolmannesta pätke sivuprofiilia varten. Primäärivesien lämpötilan muutoksessa valun aikana ei ollut havaittavissa merkittävää eroa edelliseen koevaluun, jossa vesimäärä pidettiin maksimina. Rakeet olivat kooltaan hieman suurempia kuin aikaisemmissa valuissa ja pidempiä yksittäisiä rakeita voitiin havaita. Raitarakennetta esiintyi edelleen, kuten kuvasta 23 voi havaita.



Kuva 23: Poikkileikkaus (Vasen) ja pystysuuntainen leikkaus (oikea) 10% valunopeuden nostolla

10.1.4 Valunopeuden vähentäminen

Tässä vaiheessa koevaluja oli jo todettu, että primäärijäähdytys on epätasainen kokillipiippujen välillä sekä jokaisen kokillipiipun vaipan sisällä. Näytteiden perusteella raerakenteen optimoiminen vähintäänkin vanhaa kokillia vastaavalle tasolle olisi ollut haastavaa. Suoritettiin vain yksi koevalu, jossa valunopeus laskettiin aloituksen jälkeen n. 93 %:iin alkuperäisestä arvosta ja pidettiin tasaisena. Puolessa välissä koevalua nopeus pudotettiin jälleen vielä n. 86 %:iin alkuperäisestä arvosta. Molemmilta alueilta otettiin näytesiivut kaikista valukappaleista, vauhdin tasaantumisen jälkeen. Ensimmäisestä valukappaleesta otettiin pätkä sivuprofiilia varten 86 % valunopeuden alueelta. Primäärivedet asetettiin jälleen maksimiarvoon ja sekundäärivesien määrä pidettiin samalla tasolla kuin edellisessä koevalussa, jossa valunopeutta lisättiin. Matalammalla valunopeudella rakeiden koko oli selkeästi suurempaa ja sulkamaisia rakeita esiintyi enemmän, todennäköisesti huonomman kokillikontaktin ja hitaamman jäähtymisen takia. Raitarakenteen muodostuminen hitaammalla valunopeudella oli epätasaisempaa eikä sitä ilmennyt koko matkalla pöllin pituussuunnassa, kuten kuvan 24 oikean puolen alaosasta voi nähdä. Vasemmalla puolella nähdään vain yksittäinen säie raitarakennetta.



Kuva 24: Poikkileikkaus (Vasen) ja pystysuuntainen leikkaus (oikea) 86 % valunopeudella

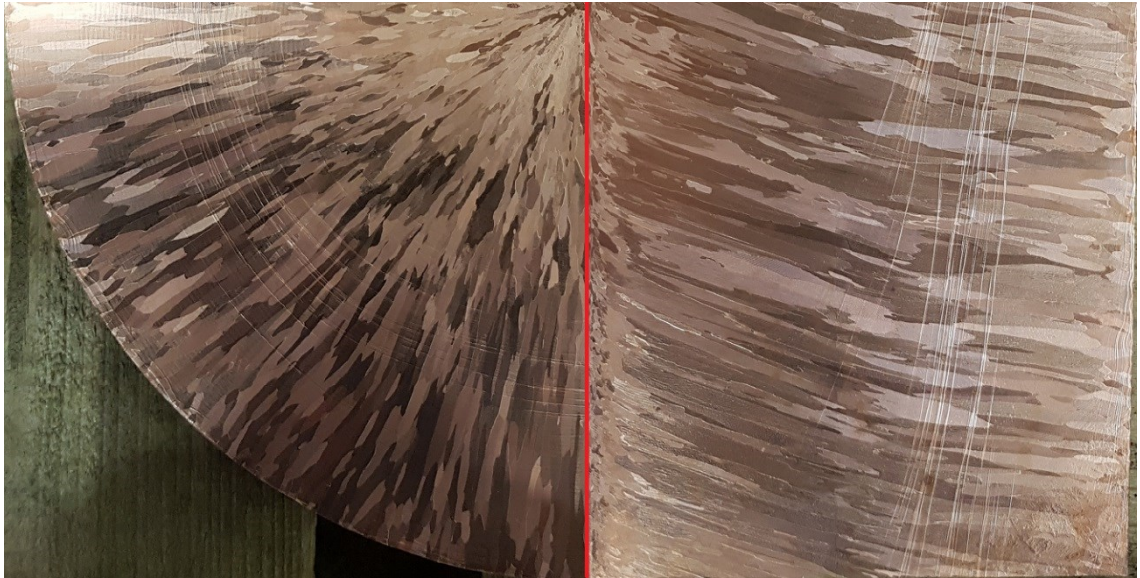
10.1.5 Primääriveden maksimointi ja sekundääriveden vähentäminen

Seuraavia valuja varten kokilliin oli tehtävä rakenteellinen muutos, jossa reunimaiset kokillipiiput otettiin pois käytöstä. Tällä tavoin keskimmäisen piipun primääripuolelle saatiin syötettyä aikaisempaa huomattavasti suurempi määrä jäähdytysvettä. Jäähdytysveden maksimisyöttömäärä kasvoi n. 115 % aikaisempiin koevaluihin verrattuna. Tässä vaiheessa vedensyötön aiheuttama paine rajoitti pumppaustehoa, jolloin maksimi saavutettiin virtausmäärällä, joka on n. 80 % vanhan kokillin jäähdytysveden syöttömäärästä. Valuja suoritettiin kaksi kappaletta ja tarkoituksena oli tarkastella sekundäärivesien määrän vähentämisen vaikutusta. Vähentäminen toteutettiin portaittain. Ensimmäisessä valussa sekundäärivesien määrää vähennettiin n. 83 % arvoon alkuperäisestä vesimäärästä, joka oli käytössä, kun primäärivesiä lisättiin ensimmäisen kerran (kappale 10.1.2). Toisessa valussa sekundäärivesien määrälle päätettiin tavoitteeksi n. 50 % alkuperäisestä arvosta. Ensimmäinen valu onnistui moitteettomasti, mutta toisessa valussa sekundäärivedet olivat liian alhaiset ennen kuin 50 % saavutettiin, jolloin toinen puoli pöllistä alkoi mustua. Mustumista alkoi tapahtua jo n. 60 % vesimäärällä. Sekundäärivesien määrät nostettiin loppuvaiheessa takaisin n. 80 % tasolle eikä mustumista enää tapahtunut. Poikkileikkauksissa raerakenteessa ei havaittu merkittävää muutosta vanhaan kokilliin verrattuna. Kuvassa 25 on 83 % sekundäärivesillä valetusta kappaleesta näytesiivut. Silmämääräisesti tarkasteltuna raitarakenteen aiheuttama jälki näytteiden pinnassa on aikaisempaa heikommin näkyvää, mutta sitä esiintyy silti tasaisesti koko näytteen lävitse.



Kuva 25: Poikkileikkaus (Vasen) ja pystysuuntainen leikkaus (oikea) uusilla maksimi primäärivesillä ja 83 % sekundaarivesillä

Valujen aikana havaittiin, että primääripuolen vesien poistoputket roiskivat runsaasti vettä sekundääripuolelle, jolloin toinen puoli pöllistä jäähdyi nopeammin aiheuttaen käyristymistä. Havainnon takia primääripuolen poistoputkiin tehtiin pidennykset, joilla vesi ohjattiin pois päin pöllistä. Tämän jälkeen suoritettiin uusi koevalu, jossa primäärivedet pidettiin maksimissa. Sekundäärivesien määrä optimoitiin n. 66 % tasolle alkuperäiseen vesimäärään verrattuna ja valu eteni hyvin 6,5 m valupituudelle. Kuuden metrin kohdalla sekundäärivettä kokeiltiin vähentää kohti 50 %, mutta tässä vaiheessa pöllin pinta alkoi punoittaa liiallisen kuumuuden takia, jolloin valunopeutta laskettiin ja sekundäärivesien määrää kasvatettiin jäähtymisen tasoittamiseksi. Koevalusta otettiin näytesiivut keskeltä ja valun loppupäästä, sekä pidempi n. 30 cm kappale pystysuuntaista leikkausta varten pöllin keskiosasta. Kuvassa 26 on esitetty näytesiivut 66 % sekundäärivesillä valetusta kappaleesta. Raitarakennetta esiintyy selkeästi, mutta kyseisen valun pystysuuntaisesta leikkauksesta huomattiin, että on myös alueita joissa raitarakennetta ei ollut havaittavissa. Tähän palataan kappaleessa 10.2.

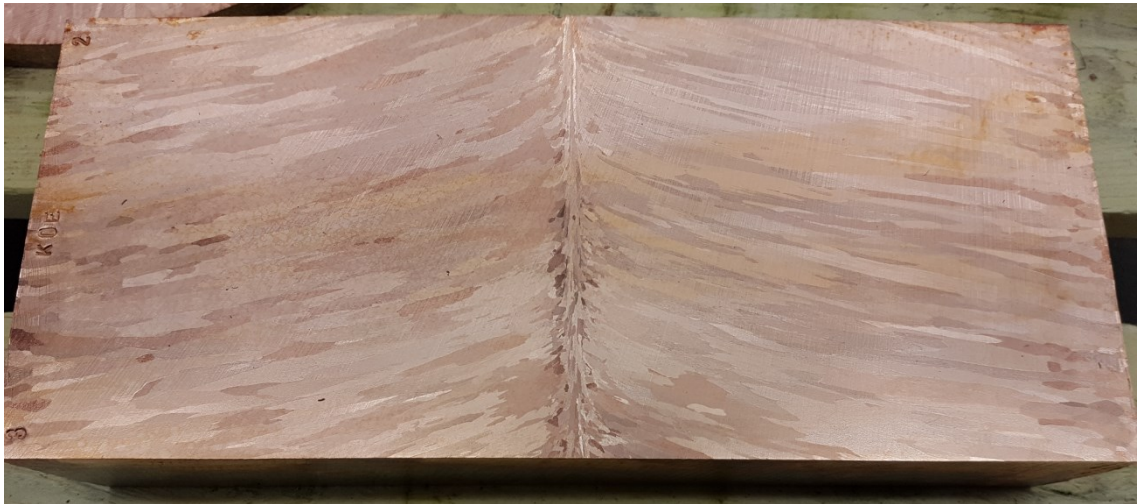


Kuva 26: Poikkileikkaus (Vasen) ja pystysuuntainen leikkaus (oikea) uusilla maksimi primäärivesillä ja 66 % sekundaarivesillä

Pieniä sekundäärivesiä käyttämällä huomattiin, että pöllin pinnassa oli paljain silmin näkyvä höyrystymiskaasusta muodostuva eristävä kerros. Vesi sekundääripuolella ei selkeästi siirry jäähdyttävälle pinnalle tarpeeksi suurella paineella, jotta kaasukerros rikkoutuisi. Kaasukerroksen muodostuminen Leidenfrost ilmiön takia voi olla yksi niistä syistä, miksi sekundäärivesien määrää ei voida nykyisellä laitteistolla vähentää pienempään kuin 66 % alkuperäisestä vesimäärästä. Jäähdytysteho heikkenee hyvin matalaksi kaasukerroksen muodostumiskohdasta alaspäin, kun höyryvaippa työntää syötettävän veden putouksena pöllin ohitse. Oikeanlaisella suutin- tai vedensyöttöratkaisulla jäähdytystehoa voitaisiin vähentää, ilman haitallista kaasunmuodostusta pöllin pinnalla. Primäärialueen poistoputket tulisi myös jatkossa muokata tai rakentaa siten, ettei poistovesi pääse vaikuttamaan sekundäärialueen jäähdytykseen millään tavoin.

10.2 Parametrien vaikutus raitarakenteeseen

Raitarakenteen muodostumista vanhassa kokillissa tarkasteltiin tavallisten näytesiivujen lisäksi erillisellä kokeella. Tavallisista valuista otettiin kolme näytesiivua ja lyhyempi pystysuuntainen leikkaus alueelta, joka jää kokillipiipun sisäpuolelle aivan valun loppupäässä. Tällä tavoin saatiin tietoa siitä, johtuuko raitarakenne sekundäärialueen siirtymisen aiheuttamasta nopeasta muutoksesta jähmettymisnopeudessa. Yhdessä otetuista kolmesta siivusta ei näkynyt selviä jälkiä raitarakenteesta ja vain aivan primääri-sekundääri rajakohdasta otetusta siivusta havaittiin yksi muutaman sentin mittainen raita yhdessä kohdassa. Kuvassa 27 on pystysuuntainen leikkaus ja kuvassa 28 on näytesivu kokillin sisäpuolelle jäävästä kuparista, joissa ei ole havaittavissa yhtään raitarakennetta. Tämän tiedon perusteella voidaan todeta raitarakenteen muodostumisen olevan yhteydessä sekundäärialueen jäähtytykseen tai siirtymään primääri-sekundäärialueen välillä, valuparametrien ollessa normaalit. Jäähdytysaltaalla ei oleteta olevan vaikutusta, sillä neljänsissä valuissa (valunopeuden lasku) siivut ja 70cm pystyleikkaus otettiin alueelta, jossa pöllit jäävät veden pinnan yläpuolelle. Kyseisessä pystysuuntaisessa leikkauksessa raitarakenne on havaittavissa.

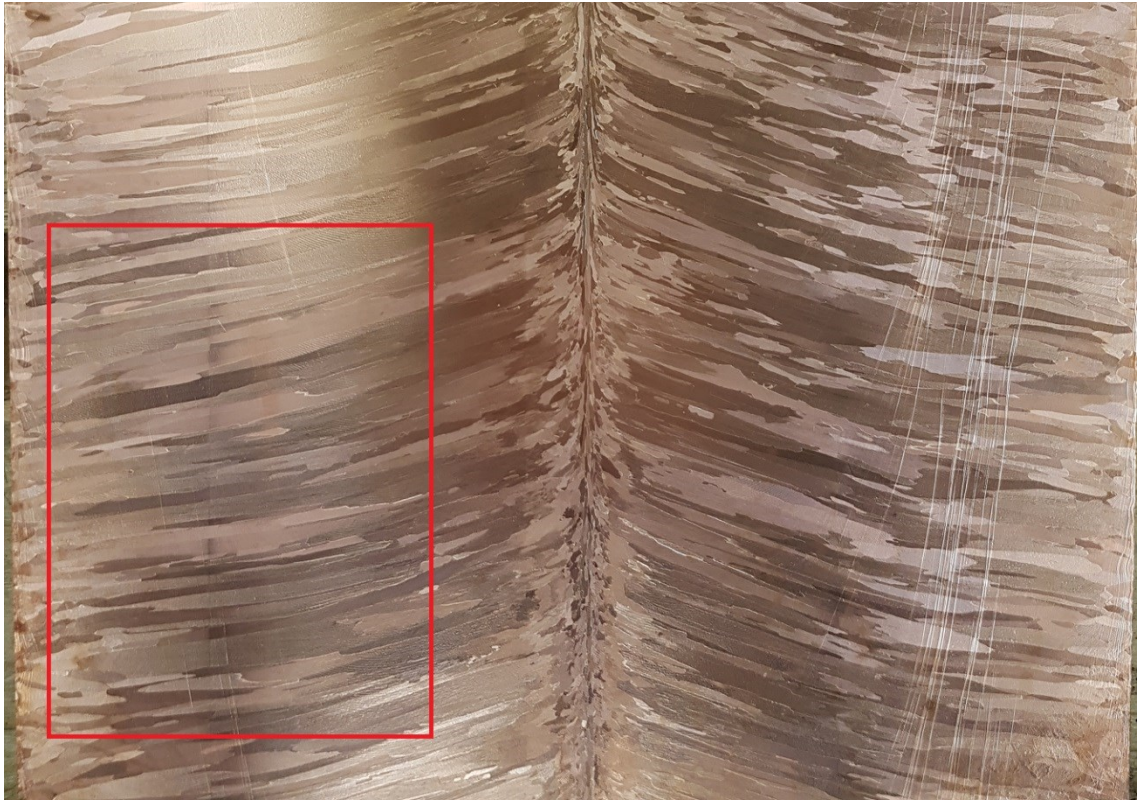


Kuva 27: Pystysuuntainen leikkaus valun loppuvaiheessa kokillin sisäpuolelle jäävästä kuparista



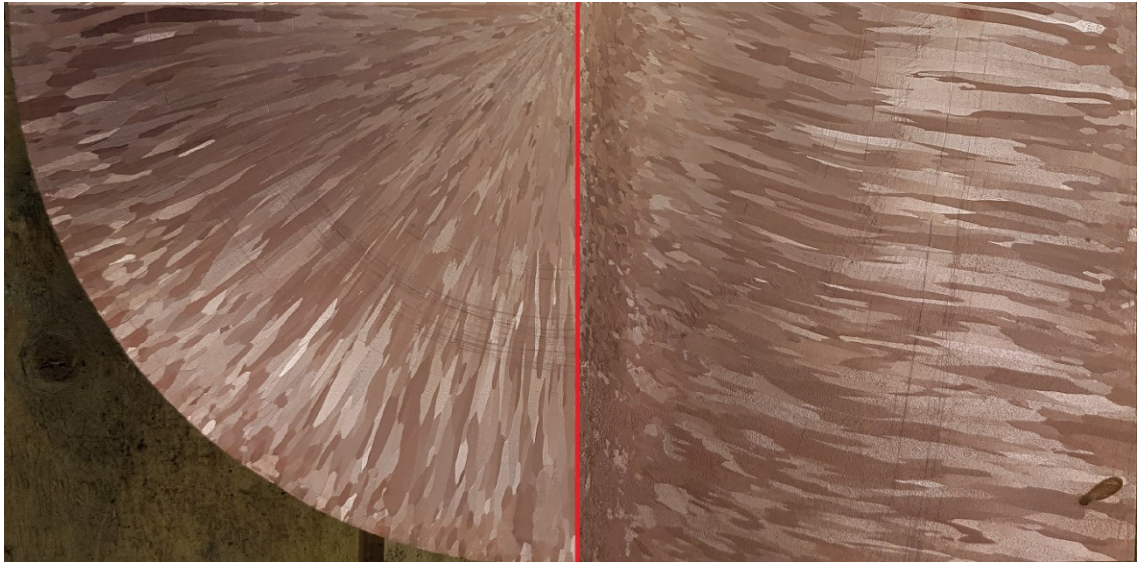
Kuva 28: Näytesiiivu valun loppuvaiheessa kokillin sisäpuolelle jäävästä kuparista

Kuvassa 29 on pystysuuntainen leikkaus kappaleesta, joka on valettu 66 % sekundaarivesillä. Siinä on havaittavissa alue, jossa raitarakennetta ei ilmene. Rakeiden kasvusuunta on selvästi tasaisempi ja loivempi kyseisellä alueella, mikä viittaisi jähmettymisnopeuden olevan yhteydessä raitarakenteen syntymekanismiin. Poikkeama rakeenkasvussa sen sijaan viittaa epätasaiseen jäähtymiseen, johon olisi kiinnitettävä huomiota jatkotutkimuksissa.



Kuva 29: Pystyleikkaus 66 % sekundaarivesien määrällä valetusta kappaleesta.
Punaisella merkityllä alueella selkeästi vähemmän raitarakennetta

Lisäainekoostumuksen vaikutusta raitarakenteen muodostumiseen tarkasteltiin erillisellä kokeella, jossa valuissa tavallisesti käytetty lisäaine korvattiin toisella. Koevalu suoritettiin vanhalla kokillilla, käyttäen normaaleja valuparametreja. Lisäaineen vaihtamisella ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta raitarakenteen muodostumiskohtaan tai määrään. Tämän perusteella voidaan siis olettaa, että lisäainekoostumuksen muutoksella ei voida tehokkaasti estää raitarakenteen muodostumista ilman valuparametrien muutosta. Eri lisäaineella seostetun valukappaleen poikki- ja pystysuuntaiset leikkaukset on esitetty kuvassa 30.

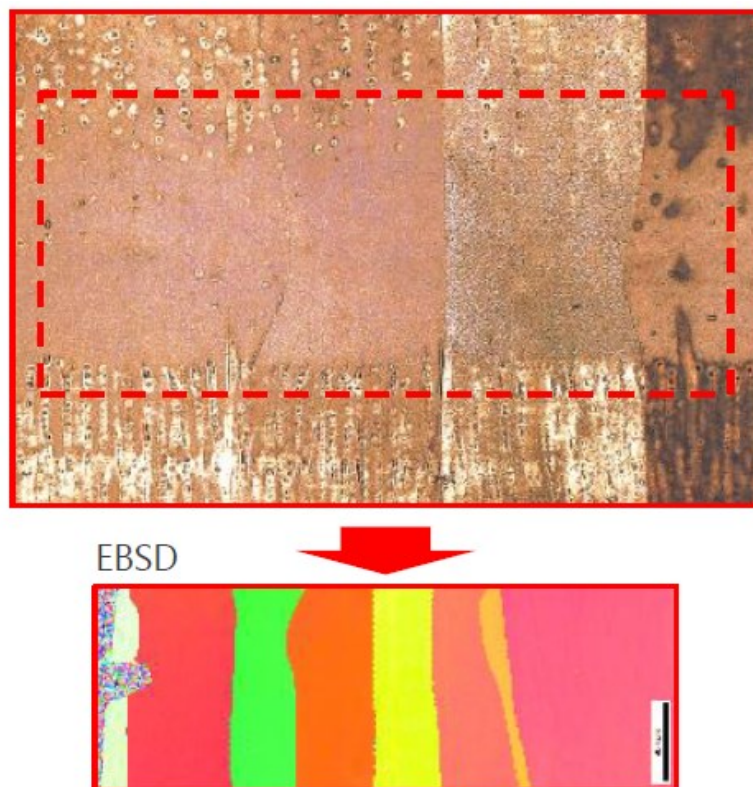


Kuva 30: Poikkileikkaus (Vasen) ja pystysuuntainen leikkaus (oikea) korvaavalla lisäaineseostuksella, vanhalla kokillilla valettuna

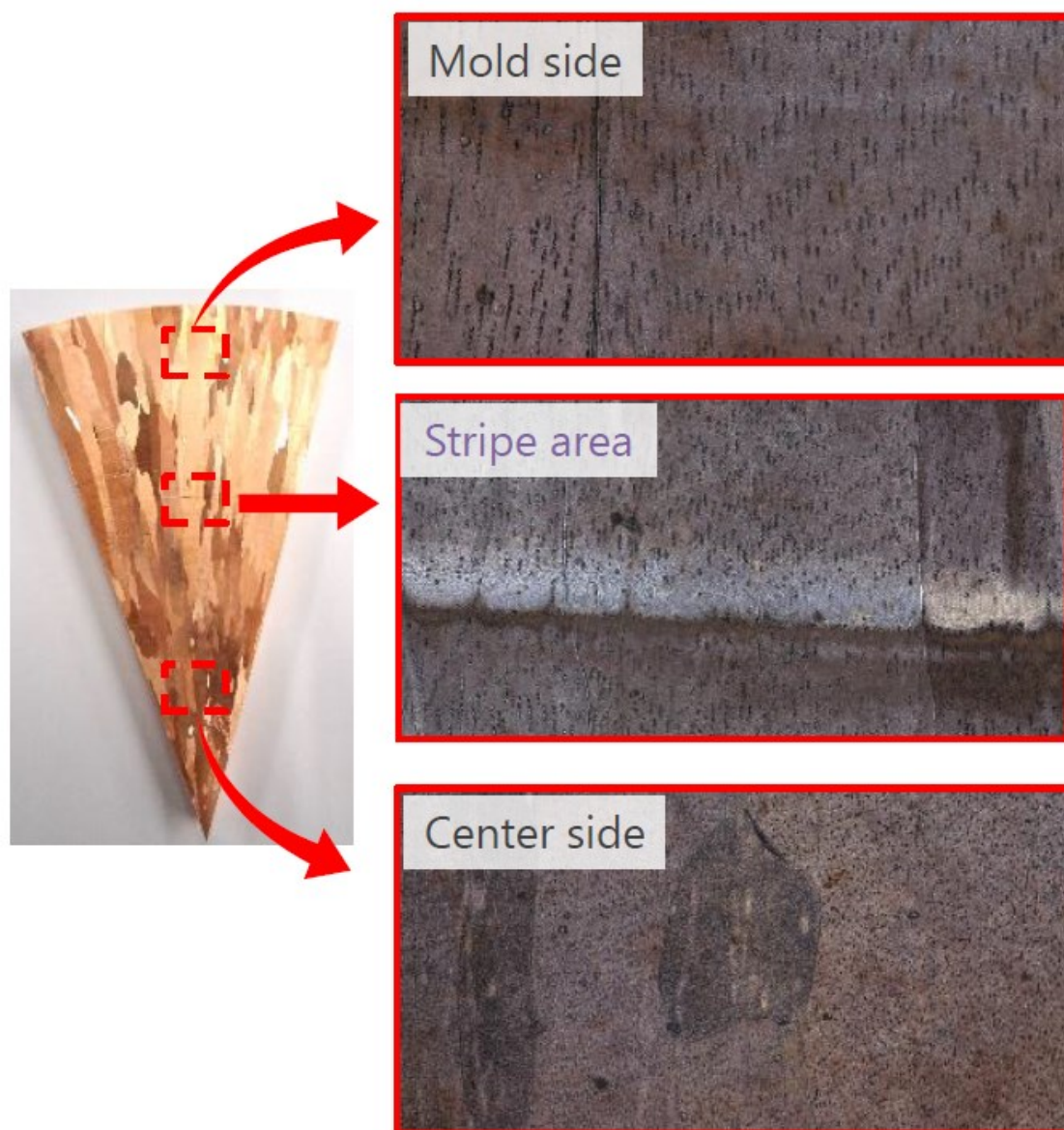
Kaikkien koevalujen perusteella primääripuolen jäähdytysvesien määrän laskulla huomattiin olevan negatiivinen vaikutus raitarakenteeseen, jolloin sitä esiintyi enemmän vanhaan kokilliin verrattuna. Primäärivesien määrää ei saatu kasvatettua korkeammalle tasolle kuin vanhassa kokillissa, sillä tämä olisi vaatinut vedensyöttölaitteiston uusimista. Primäärivesien maksimoinnilla ja sekundäärivesien minimoinnilla raitarakenteen määrää kuparissa saatiin kuitenkin vähennettyä. Valunopeuden kasvattaminen lisäsi raitarakenteen esiintymistä. Tämä selittyy sillä, että kuori ehtii kasvaa primäärialueella vähemmän ennen kuin se siirtyy sekundäärialueelle, jossa jäähdytys tehostuu huomattavasti. Valunopeuden vähentämisen seurauksena raitarakennetta ei enää esiintynyt kaikissa kohdissa pystyleikkauksia. Koevalujen perusteella mahdollisimman tasaisen kuorenkasvun saavuttamisella on mahdollista vaikuttaa raitarakenteen muodostumiseen.

10.3 Raitarakenteen analysointi tarkemmilla menetelmillä

Japanissa Mitsubishi Materialsin laboratoriossa tehtyjen tutkimusten perusteella materiaalin seosaine ja epäpuhtauspitoisuudet sekä happi ja vetypitoisuus olivat sallituissa rajoissa kuoren ja keskialueen kohdilla, eikä merkittäviä eroja vyöhykkeiden välillä ilmennyt. Optisella mikroskoopilla otetuissa kuvissa raita-rakenteen alueella on havaittavissa vähemmän etsaus jälkiä kuin muualla näytteessä. EBDS mittausten perusteella rakeenkasvussa ei tapahdu muutosta raitarakennealueen läpi mentäessä, joten uudelleensulamista ei todennäköisesti ole tapahtunut. Kuvassa 31 on esitetty mikroskooppikuva pystysuuntaisesta leikkauksesta ja siitä tehty EBDS mittaus. Kuvassa 32 on mikroskooppikuvat poikkileikkauksesta, joissa on eritelty etsausjäljet eri kohdissa valannetta.



Kuva 31: Mikroskooppikuva ja EBDS-mittauksen tulos raitarakenteen alueelta pystysuuntaisesta leikkauksesta



Kuva 32: Etsausjälkiä/kuoppia eri kohdissa poikkileikkausta

Tarkempien tutkimusten perusteella valukappaleen koostumuksessa ei ole rakenteen kannalta merkittäviä eroja, eivätkä rakeet vaikuta olevan kasvaneet virheellisesti uudelleensulamisen takia. EPMA kartoituksen tulosten mukaan rakenteessa ei esiinny mikrosuotaumaa. EPMA kykenee kuitenkin havaitsemaan kooltaan vain mikrometriluokan partikkeleita, joten tätä pienempien suotaumien tarkastelu vaatisi lisätutkimuksia tarkemmilla mittausmenetelmillä. Nanoluokan suotaumilla ei ole merkittävää vaikutusta rakenteen mekaanisiin ominaisuuksiin, mutta tämän tyyppiset suotaumat voivat mahdollisesti tulla esiin kemiallisessa käsittelyssä. Tarkemmissa

tutkimuksissa havaittujen etsausjälkien perusteella koostumus raitarakenteen kohdalla poikkeaa muusta rakenteesta tarpeeksi, jolloin se tulee esiin kemiallisen käsittelyn jälkeen. Raitarakennetta ei ole havaittavissa sahatuissa ja hiotuissa kuparikappaleissa ennen syövytystä. Kuparipeilejä valmistettaessa etsaus on olennainen käsittelyvaihe hyvän heijastuskyvyn saavuttamiseksi, joten raitarakenteen vaikutus peilin laatuun on mahdollinen. Mitsubishin Laboratorion raportin mukaan raitarakenteen muodostuminen saattaisi johtua juuri jäähdytysolosuhteiden muutoksesta primääri- ja sekundäärialueen rajalla. Ilmaraon muodostuminen ja jäähdytystehon hetkellinen heikkeneminen ennen sekundäärialuetta on esitetty myös yhdeksi vaihtoehdoksi.

11 Yhteenveto

CTEMP-3D valumallinnuksilla saatujen tulosten mukaan mahdollisimman tasainen kuorenkasvu kuparin jähmettymisessä saavutetaan, kun primäärialueen jäähdytystä tehostetaan ja sekundäärivesien määrää pienennetään merkittävästi. Tämän lisäksi kuorenkasvua voidaan tasoittaa lisää optimoimalla valunopeutta hieman alhaisemmaksi. Valunopeuden vähentäminen ei kuitenkaan ole suositeltavaa rakeenkasvun ja tuotantotehokkuuden kannalta. Viimeisissä koevaluissa huomattiin, että sekundäärivesien määrään vähentämisellä pöllin pintaan muodostui Leidenfrost-ilmiön takia kaasukerros, jolla on jäähdytystehoa heikentävä vaikutus. Nykyinen laitteisto ei kykene syöttämään vettä pöllin pinnalle oikeassa kulmassa ja oikealla paineella, jos sekundäärialueen vesimäärät lasketaan tavoiteltavalle tasolle.

Virtaustutkimusten mukaan uuden kokillin sisällä virtaavat vedet eivät liiku tasaisella nopeudella, mikä voi aiheuttaa paikallisia kuumempia kohtia kokilliputkeen. Tietokoneella tehdyillä virtausmalleilla tarkasteltiin pienten muutosten toteuttamista kokilliin, mutta millään testatuista ratkaisuista ei saatu parannettua veden virtauksen tasaisuutta tai nopeutta kokillin primääripiirissä. Suuremmilla muutoksilla jäähdytyksen tasaisuutta voitaisiin tehostaa, mutta näiden muutosten tekeminen vaatisi täysin uuden kokillin suunnittelua.

Koevalujen perusteella raerakenne saatiin optimoitua vähintäänkin samalle tasolle, ja mahdollisesti jopa hienojakoisemmaksi, kuin vanhalla kokillilla. Rajoittavaksi tekijäksi parametrien muutoksissa osoittautui primääripiiriin syötettävän veden määrä, joka saatiin maksimissaan 80 % tasolle vanhaan kokilliin nähden. Olennaisena tuloksena huomattiin, ettei sekundäärivesien pienentämisellä ollut merkittävää vaikutusta raerakenteeseen, jolloin sekundäärialueen vesimäärän vähentämistä voidaan pitää parannuksena vanhaan kokilliin verrattuna. Valunopeuden vähentäminen lisäsi keskimääräistä raekokoa selkeästi. Valunopeus olisi hyvä pitää samalla tasolla kuin tähänkin mennessä. Valunopeutta kannattaa lähteä säätämään vasta kun laitteiston muut parametrit saadaan optimoitua tarpeeksi hyvin.

Raitarakenteeseen pystyttiin vaikuttamaan tasoittamalla kuorenkasvua koko valuprosessissa ja todettiin että epätasaisella kuorenkasvulla on yhteys raitarakenteen muodostumiseen. Raitarakenteesta päästiin täysin eroon valuissa ainoastaan tilanteessa, jossa kuparin annettiin jähmettyä kokonaan kokillin primäärialueen sisäpuolella. Tämä viittaa siihen, että raitarakenteen muodostuminen tapahtuu joko siirtymävaiheessa primäärialueelta sekundäärialueelle tai sekundäärialueella. Lisäaineseostusta muuttamalla ei saatu vaikutusta raitarakenteeseen, vaan sitä muodostui samalle alueelle ilman näkyvää eroa tavallisella lisäaineella seostettuun kupariin. Lisäainetestin perusteella raitarakenteen muodostuminen ei ole suorassa yhteydessä koostumukseen, vaan mahdollisesti ainoastaan pölin jäähtymisolosuhteisiin ja jähmettymiseen.

Tarkempien mikroskooppitutkimusten mukaan raitarakenne on havaittavissa vain etsausjälkien muutoksena kuparinäytteiden pinnassa. Rakeiden orientaatioissa ei ole muutosta raitarakenteen kohdalla, eikä raitarakenteen koostumus eroa kuparin muusta koostumuksesta. EPMA kartoituksen perusteella raitarakenteessa ei ole havaittavissa suotaumaa. Hyvin pienikokoisten suotautumien olemassaoloa ei voida sulkea pois, mutta niiden havaitseminen vaatisi tarkempien tutkimusmenetelmien käyttöä.

11.1 Jatkotutkimusehdotukset

Raitarakenteesta eroon pääseminen OFC-linjan valuissa vaatii lisätutkimuksia. Tähän asti tehdyillä tutkimuksilla on saatu rajattua raitarakenteen syntymekanismia, mutta tarkempaa tietoa koostumuksesta ei ole vielä onnistuttu löytämään. Koostumuksen määrittäminen vaatisi tarkempien mikroskooppisten tutkimusten suorittamista ja mittalaitteistoja, joilla voidaan havaita alle mikrometrin poikkeamia. Raitarakenteen muodostumista voitaisiin tutkia lisää säätämällä jäähdytystehoa tasaisemman kuoren kasvun saavuttamiseksi. Kuitenkin uuden kokillin optimointi tavoiteltavalle tasolle vaatii kokillin primäärijäähdytyspiirin muuttamista ja vedensyöttöjärjestelmän uusimista valulinjalla. Primäärivesien määrän lisääminen vaatisi pumppaustehon parantamista ja syöttöputkien määrän lisäämistä, jotta sekä primääri- ja sekundäärialueiden vesimäärät olisivat riittävät ja laajemmin säädettävissä.

Sekundäärivesien vähentämisestä ilmenevä kaasukerroksen muodostuminen pöllin pintaan valujen aikana tulisi ottaa huomioon jatkotutkimuksissa, joissa sekundääriveden määrän pienentämisellä pyritään tasoittamaan valettavan kappaleen kuoren kasvua. Leidenfrost-ilmiön takia sekundäärialueen jäähdytysjärjestelmää tulisi harkita uudestaan, sillä kaasukerros muodostuu jo varhaisessa vaiheessa, ennen kuin vesimääriä saadaan optimoitua tarpeeksi alhaiselle tasolle. Tähän voitaisiin vaikuttaa laitteiston geometrialla tai rakentamalla erillinen jäähdytysuutinki, joka syöttää pöllin pinnalle aikaisempaa suuremmalla paineella vesi-ilma -seosta, rikkoen eristävän kaasukerroksen. Myös muita vedensyöttömenetelmiä sekundäärialueella tulisi pohtia.

Virtaustutkimusten tulosten perusteella uuden kokillin suunnittelua tulisi linjan laitteistomuutosten lisäksi myös harkita, sillä vedensyöttö ei ole uusimmassa kokillimallissa symmetrinen ja poistovedet pääsevät vaikuttamaan sekundäärialueelle. Jatkossa olisi tärkeää tarkastella laitesuunnittelua nykyaikaisin menetelmin, hyödyntäen erilaisia tietokonesimulaatioita ennen kuin suuria investointeja tehdään. Tärkeinä tarkastelukohteina ovat jäähdytysvesien virtaustutkimukset, sekä lämmönsiirron simulointi valuissa. Tietokonesimulaatioilla voidaan tehokkaasti minimoida riskejä ja optimoida laitteistoja jo ennen rakentamista.

12 Lähteet

- [1] W.F. Smith, J. Hashemi, Foundations of Materials Science and Engineering. University of Michigan, 2009, 1088 sivua. ISBN-0073529249
- [2] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, The Science and Engineering of Materials. Cengage Learning, Technology & Engineering 6/2010, 896 sivua. S. 134 ISBN-0495296023
- [3] W.G. Davenport, M.J. King, M.E. Schlesinger, A.K. Biswas. Extractive Metallurgy of Copper. Elsevier 2002, 452 sivua. ISBN-0080531520
- [4] V. Calcutt, Innovations: Introduction to Copper: Mining and extraction. Copper Applications in Metallurgy of Copper & Copper Alloys, 8/2001. Copper Development Association Inc. viitattu 4.10.2017
- [5] SFS EN-1976, Copper and Copper Alloys. Cast Unwrought Copper Products, 2012.
- [6] V. Calcutt, Innovations: Introduction to Copper: Applications. Copper Applications in Metallurgy of Copper & Copper Alloys, 8/2001. Copper Development Association Inc. viitattu 4.10.2017
- [7] D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys. Chapman & Hall, 1992. 514 sivua. ISBN 978-0-442-31638-9
- [8] Ph. Thévoz, Columnar to Equiaxed Transition. Advanced course in solidification, Villars (Switzerland), 1995.
- [9] G.W. Form, J.F. Wallace, The Solidification of Metals, 1968.
- [10] M. Gremaud, Dendritic Solidification. Advanced course in solidification, Villars (Switzerland), 1995.
- [11] J. Miettinen, Metalliseosten pylväsdendriittinen jähmettyminen, Raportti. TKK-V-C120, Teknillinen korkeakoulu, 1993. ISBN 951-22-1496-2
- [12] M. Mäkinen, Valulämpötilan ja jäähtyksen vaikutus DHP-kuparin raerakenteeseen ja halkeamien esiintymiseen. Lisensiaatintyö, Teknillinen Korkeakoulu, Materiaali- ja Kalliotekniikan osasto, Espoo 2004.
- [13] T. Telejenko, Z. Malinowski, M. Rywotycki, Analysis of Heat Transfer and Fluid Flow in Continuous Steel Casting. Archives of Metallurgy and materials, vol. 54 numero 3, 2009. s. 837-844.
- [14] J.H. Lienhard IV, J.H. Lienhard V, A Heat Transfer Textbook, 2000. 674 sivua.

- [15] A. Kotipelto, Numerical and Experimental Analysis of Heat Transfer in the Continuous Casting Process of Copper. Väitöskirja, Tampereen teknillinen korkeakoulu, 2002. ISBN 952-15-0945-7
- [16] C.V. Madhusudana, Thermal Contact Conductance, Mechanical Engineering Series, 1995. s. 1-163
- [17] J. Kron, H. Fredriksson, Air Gap Formation in Solidification Al- and of Cu-base Alloys. Royal Institute of Technology, Stockholm 2004. ISSN-1104-7127
- [18] J.W. Cho, T. Emi, H. Shibata, M. Suzuki, Heat Transfer across Mold Flux film in Mold during initial Solidification in Continuous Casting of Steel. ISIJ International, vol. 38 numero 8, 1998. s. 834-842
- [19] J. Rämö. Grafiitin liittäminen kupariin. Tampereen teknillinen korkeakoulu, Materiaalitekniikan osasto, Diplomityö 1994.
- [20] M. Raudensky, J. Horsky, Secondary cooling in continuous casting and Leidenfrost temperature effects. Iron making and Steelmaking vol. 32. numero 2, 2005. DOI 10.1179/174328105X15913
- [21] B.M. Patel, K.J. Bell, The Leidenfrost Phenomenon for Extended Liquid Masses, Chem. Eng. Progress Symposium Series, Vol. 62, 1966. s. 62-71.
- [22] J. D. Bernardin, I. Mudawar, The Leidenfrost Point: Experimental Study and Assessment of Existing Models. Journal of Heat Transfer vol. 121, 1999. s. 894-903.
- [23] J. Walker, Boiling and The Leidenfrost Effect. Cleveland State University, tekninen raportti, 1997.
- [24] B.G. Thomas, Modeling of Hot Tearing and Other Defects in Casting Processes. ASM Handbook, vol 22A, Fundamentals of Modeling for Metals Processing, 2009. s. 362-374.
- [25] M. Rappaz, J.-M. Drezet and M. Gremaud, A new hot tearing criterion. Met. Trans. Vol. 30A, 2/1999. s. 449-455.
- [26] M. Lalpoor, D.G. Eskin, L. Katgerman. Cold Cracking Development in AA7050 Direct Chill-Cast Billets under Various Casting Conditions. Metallurgical and Materials Transactions, vol. 41A, 9/2010. s. 2425-2434. DOI: 10.1007/s11661-010-0256-9
- [27] C. Beckermann, Modelling of Macrosegregation: Applications and Future Needs. International Materials Reviews, vol. 47 numero 5, 2002. s. 243-261. DOI 10.1179/095066002225006557
- [28] R. Nadella, D.G. Eskin, Q. Du, L. Katgerman, Macrosegregation in direct-chill casting of aluminium alloys. Progress in Materials Science, vol. 53, numero 3, 2008. s. 421-480.

- [29] F. Weinberg, E. Teghtsoonian, Microsegregation in unidirectionally Cast Copper Alloys. *Metallurgical Transactions*, vol. 3 1/1972. s.93-111.
- [30] A. Ghosh, Segregation in Cast Products. Department of Materials and Metallurgical Engineering. *Sadhana*, vol. 26 numero 1-2, 4/2001. s. 5-24.
- [31] J. Lacaze, Microsegregation in cast alloys. Advanced course in solidification. Villars (Switzerland), 1995.
- [32] H. Combeau, G. Lesoult, Macroseggregations and Mesosegregations. Advanced course in solidification, Villars (Switzerland), 1995.
- [33] K. Schwerdtfeger, H. Sha, Depth of Oscillation Marks Forming in Continuous Casting of Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol 31B, 8/2000. s. 813-826.
- [34] E. Takeuchi, J.K. Brimacombe, The Formation of oscillation Marks in the Continuous Casting of Steel Slabs. *Metallurgical Transactions B*, vol. 15, numero 3, 9/1984. s. 493-509.
- [35] H. Tomono, Elements of oscillation mark formation and their effect on transverse fine cracks in continuous casting of steel. *Väitöskirja, École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, Lausanne, Switzerland, 1979.
- [36] J. Elfsberg, Oscillation Mark Formation in Continuous Casting Processes. *Lisensiaatintyö, Casting of metals*, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2004.
- [37] A. Rukwied, A.W. Ruff, W. A. Willard, Study of the cellular solidification structure in a continuously cast high purity copper. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol 2, 8/1971, s. 2105–2114.
- [38] M. Janik, H. Dyja, S. Berski, G. Banazek, Two-Dimensional Thermomechanical Analysis of Continuous Casting Process. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 153-154, 2004. s. 578-582.
- [39] A.E. Huespe, A. Cardona, V. Fachinotti, Thermomechanical Model of a Continuous Casting Process. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* vol. 182, 2000. s. 439-455.
- [40] J.-M. Drezet, M. Germaud, M. Rappaz, State of the Art in the Modelling of Aluminium and Copper Continuous Casting Processes. *Continuous Casting: Proceedings of the International Conference on Continuous Casting of Non-Ferrous Metals*, Weinheim, Germany, 2005.
- [41] A.K. Tieu, I.S. Kim, Simulation of the Continuous Casting Process by a Mathematical Model. *Int. J. Mech. Sci.* vol. 39 numero 2, 1997. s. 185-192.

- [42] Y. Hebi, Y. Man, Z. Huiying, F. Dacheng, 3D Stress Model with Friction in and of Mould for Round Billet Continuous Casting. *ISIJ International*, vol. 46, numero 4, 2006. s. 546-552.
- [43] J. Miettinen, Thermodynamic-Kinetic Model for the Simulation of Solidification in Binary Copper Alloys and Calculation of Thermophysical Properties. *Computational Materials Science*, vol. 36, 2006. s. 267-380.
- [44] J. Miettinen, CAS3 Solidification Analysis Package for Copper Alloys, User manual of DOS version 4.0. Käyttöohje 2009.
- [45] CASBOA Solidification Model for Binary FCC Copper Alloys with a Calculation of Thermophysical Properties. Helsinki University of Technology, Materials Science and Metallurgy, Espoo, 2002.
- [46] B. Pustal, B. Böttger, A. Ludwig, P.R. Sahm, A. Bührig-Polaczek, Simulation of Macroscopic Solidification with an Incorporated One-Dimensional Microsegregation Model Coupled to Thermodynamic Software. *Metallurgical and Materials Transactions* vol. 34B, 2003 s. 411–419.
- [47] M. Uoti, Modelling of Heat Transfer and Solidification in Continuous Casting of Copper Alloys. *Lisensiaatintyö, Teknillinen Korkeakoulu, Materiaali- ja Kalliotekniikan osasto*, Espoo 2001.
- [48] S. Louhenkilpi, T. Räisänen, M. Kekäläinen, CSTEMP3D, 3-Dimensional Heat Transfer Model for Continuous Casting, User's Manual, B-version 1.0. 1/2005
- [49] S. Louhenkilpi, M. Mäkinen, S. Vapalahti, T. Räisänen, J. Laine. 3D Steady State and Transient Simulation Tools for Heat Transfer and Solidification in Continuous Casting. *Materials Science and Engineering A413-414*, 2005. s. 135-138.
- [50] S. Louhenkilpi, E. Laitinen, R. Nieminen, Real-Time Simulation of Heat Transfer in Continuous Casting. *Metallurgical Transactions B*, vol. 24B, 8/1993. s. 685-693.
- [51] E. Barkanov, Introduction to Finite Element Method. Institute of Materials and Structures, Faculty of Civil Engineering, Riga Technical University, 2001.